QUADRO 1

U_N [kV]	u_{imx} ($=u_c$) [kV]	$2\,u_{imx}$ [kV]	Z_o [ ]	R_t [ ]	Z_{o+R_t} [ ]	$i(Z_o+R_t)$ ($i=5$ kA) [kV]	K —	i [kA]	$up = K.i^{0,25}$ [kV]	i_{mx} [kA]
15	200	400	200	0	200	1000	8324 $u_e = 70$ kV $i_N = 5$ kA	0,7	43	1,75
				20	220	1100		1,8	54	1,58
			400	0	400	2000				0,9
				20	420	2200				0,8
30	300	600	200	0	200	1000	15460 $u_e = 130$ kV $i_N = 5$ kA	1,1	89	2,45
				20	220	1100		2,6	110	2,2
			400	0	400	2000				1,3
				20	420	2200				1,15
60	500	1000	200	0	200	1000	30919 $u_e = 270$ kV $i_N = 5$ kA	1,6	196	3,75
				20	220	1100		4,0	246	3,45
			400	0	400	2000				2,0
				20	420	2200				1,8

pára-raios. Esta tensão é dada muito aproximadamente por

$$u_p = r_p\, i = K\, i^{\gamma} \qquad (9)$$

No que segue admitimos $\gamma = 0{,}25$ o que é válido, com boa aproximação, para alguns dos pára-raios usados entre nós.

A solução gráfica das equações 8, apresentada na figura 9, supõe $u_a = O$ e dá-nos as intensidades de crista mais elevadas, i_{mx}, das correntes através de pára-raios instalados na extremidade de linhas, de neutro isolado, a 15 kV, 30 kV e 60 kV. Admite-se que os níveis de isolamento das linhas são 200 kV, 300 kV e 500 kV, respectivamente, para as tensões nominais 15 kV, 30 kV e 60 kV.

Na figura 9 linearizaram-se as características $u_p(i)$ nos troços em que interceptam os segmentos de recta $2u_i - i\,(Z_o + R_t)$. Para cada valor de u_i (200 kV, 300 kV e 500 kV) tomaram-se dois valores para Z_o (200 Ω e 400 Ω) e dois valores para R_t (0 e 20 Ω).

No quadro 1 resumem-se os dados que se tomaram para elaborar a figura 9 e os resultados que se obtiveram.

Da figura 9 ressalta a importância da impedância de onda para a redução da intensidade i através do pára-raios. Esta intensidade será tal que o produto $i(Z_o + R_t)$ adicionado à tensão u_p (pouco variável com i) seja igual ao dobro da tensão incidente u_i. Tem, também, interesse verificar como é reduzida a influência da resistência de terra do pára-raios (para R_t de 0 a 20 ohms) na intensidade que o atravessa.

Com base no que se expôs até aqui já é possível fundamentar uma orientação: "desde que os últimos vãos das linhas aéreas estejam eficazmente cobertos por cabos de guarda (e a instalação terminal também) a intensidade através dos pára-raios não excederá 5 kA, pelo que o nível de protecção nominalmente assegurado por pára-raios de classe 5 kA estará, de facto, garantido".

Admite-se que os valores de crista das sobretensões de manobra não ultrapassam o nível de isolamento da linha. Esta hipótese está subjacente à conclusão que se tirou.

****

Diferente será a conclusão se as linhas aéreas estiverem, em toda a sua extensão, desprovidas de cabo de guarda e os valores de R_t não forem adequados.

Na figura 10 representa-se o vão, $P_f\,P_c$ de uma linha aérea, adjacente à instalação terminal. Não há cabo de guarda.

Designa-se por P_f o terminal onde estão ligados os pára-raios e o transformador protegido e por P_c o apoio que antecede o terminal.

Um impacte directo em P_f começa por provocar o escorvamento do pára-raios, emitindo-se simultaneamente uma onda de tensão u em direcção a P_c. Se admitirmos $u_a = O$ as intensidades i (através do pára-raios) e i_z (onda de corrente emitida em direcção a P_c) são dadas por

$$i = i_o\,\frac{Z_o}{Z_o + r_p + R_t}$$

$$i_z = i_o\,\frac{r_p + R_t}{Z_o + r_p + R_t}$$

em que i_o é a intensidade total no ponto do impacte.

Na maioria dos casos os valore de Z_o e R_t diferem de uma ordem de grandeza e, para altas intensidades de descarga, R_t e r_p também diferem de uma ordem

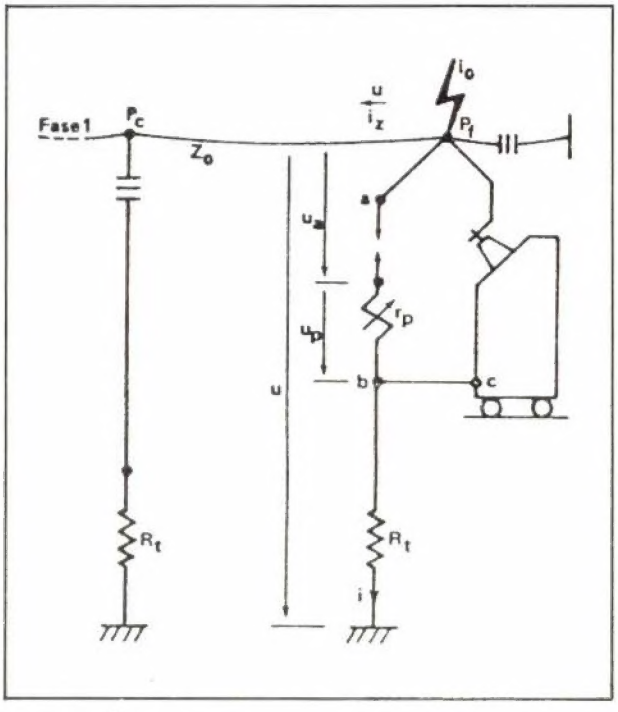


FIGURA 10 — Descarga directa sobre o pára-raios

de grandeza. Poderíamos pois concluir que a quase totalidade da intensidade i_o iria atravessar o pára-raios.

Todavia se a tensão entre os terminais do pára-raios cresce pouco com i, o mesmo não acontece com a tensão entre P_f e a terra, influenciada pelo termo linear $i R_t$. Esta subida de tensão em P_f (em relação à terra) pode provocar novas descargas que estabelecem percursos em paralelo com o pára-raios inicialmente escorvado. Também se deve ponderar que o crescimento da tensão u, emitida em direcção a P_c, poderá provocar o contornamento da cadeia de isoladores instalada em P_c.

Contudo, e não obstante os vários percursos de descarga, em paralelo, que a subida da tensão vai originando (com probabilidades crescendo com R_t), a intensidade através do pára-raios pode atingir valores elevados [13].

A salvaguarda dos pára-raios, quando não há linhas de guardas reside na fraquíssima probabilidade da ocorrência de uma descarga directa sobre o próprio pára-raios ou ao longo do vão imediatamente adjacente. Todavia se este vão não estiver eficazmente protegido não está eliminada a hipótese de uma descarga directa atingir P_f. Isto é um argumento a favor do uso de classe de intensidade superior a 5 kA quando não há linha de guarda.

9-Janeiro-1981

BIBLIOGRAFIA

1. DOMINGOS MOURA — "Técnicas de Alta Tensão", edição da revista TÉCNICA, Lisboa, 1980.
2. R.H. GOLDE (editor) — "Lightning", Academic Press, London, 1977 (dois volumes).
3. C.F. WAGNER, A.R. HILEMAN — "The Lightning Stroke — II", *AIEE Transactions, Power Apparatus and Systems*, 1961, páginas 622 a 642.
4. S. SZPOR — "Comparison of Polish Versus American Lightning Records", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1969, páginas 646 a 651.
5. K. BERGER et alia — "Parameters of Lightning Flashes", *Electra*, n.º 40, 1975, páginas 101 a 119.
6. C.F. WAGNER, A.R. HILEMAN — "Effect of Predischarge Currents Upon Line Performance", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1963, páginas 117 a 131.
7. R.O. CALDWELL, M. DARVENIZA — "Experimental and Analytical Studies of the Effect of Non-standard Waves Shapes on the Impulse Strength of External Insulation", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1973, páginas 1420 a 1428.
8. L.V. BEWLEY — "Traveling Waves on Transmission Systems", Wiley & Sons, New York, 1951.
9. M.A. SARGENT, M. DARVENIZA — "Tower Surge Impedance, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1969, páginas 680 a 687.
10. C.F. WAGNER, A.R. HILEMAN — "A New Approach to the Calculation of the Lightning Performance of Transmission Lines", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1960, páginas 589 a 603.
11. S.S. DEVGAN, E.R. WHITEHEAD — "Analytical Models for Distributed Grounding Systems", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1973, páginas 1763 a 1770.
12. LIEW, M. DARVENIZA — "A Sensitivity Analysis of Lightning Performance Calculations for Transmission Lines", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1971, páginas 1443 a 1451.
13. G.W. BROWN, S. THUNANDER — "Frequency of Distributions Arrester Discharge Currents Due to Direct Strokes", *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, 1976, páginas 1571 a 1578.

APÊNDICE 1

Quando se dá o contornamento em P_0 o modelo é o que se representa na figura 11.a. Este modelo pode simplificar-se
conforme representa a figura 11.b; i_0 é uma fonte de corrente e não há acoplamento entre os dois ramos do condutor activo que divergem de A.

Então

$$i_0 = i_t + i_z \qquad (11)$$

$$i_z \frac{Z_0}{2} = i_t R_t$$

$$i_z \frac{Z_0}{2R_t} = i_0 - i_z$$

$$i_z = i_0 \frac{2R_t}{2R_t + Z_0} \qquad (12)$$

Por cada ramo do condutor activo parte uma onda de corrente dada por

$$\frac{i_z}{2} = i_0 \frac{R_t}{2R_t + Z_0}$$

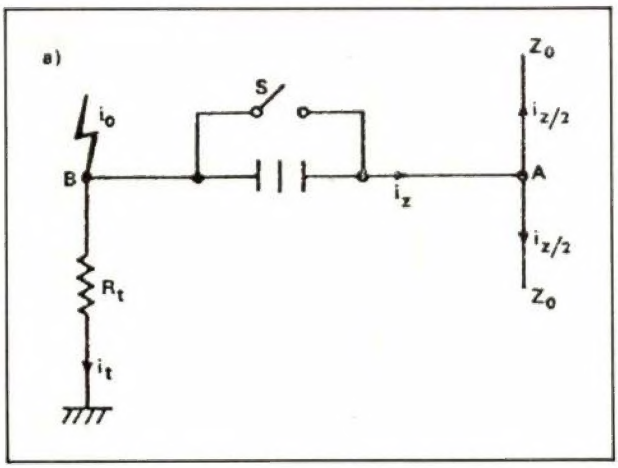
e a correspondente onda de tensão é dada por

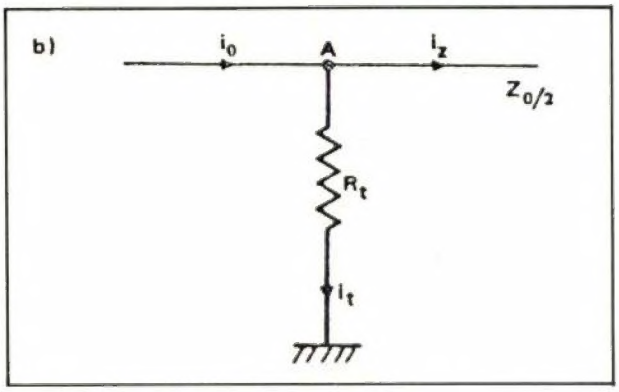
$$u = \frac{i_z}{2} Z_0 = i_0 R_t \frac{Z_0}{2R_t + Z_0}$$

Tudo se passa como se uma onda de tensão, incidente, $u_I = i_0 R_t$ atingisse o ponto A. A tensão u em A está relacionada com u_i pelo facto de transmissão K'_{to}

$$K'_{to} = \frac{Z_0}{2R_t + Z_0}$$

FIGURA 11 — Contornamento da cadeia em P_0.





que satisfaz à condição

$$u = u_i \, . \, K'_{to}$$

Perante uma onda incidente dada, u_i, é natural que a onda transmitida u cresça com Z_0.

EFACEC

EFACEC

Uma estratégia de desenvolvimento empresarial inovadora. Gerando um valor acrescentado bruto de 50%.

EFACEC

Cerca de 4 000 trabalhadores. Uma equipa de 330 engenheiros e técnicos especializados. Nas áreas da Indústria, Energia e dos Sistemas. Recuperando a vitalidade industrial, necessária ao desenvolvimento do País.

EFACEC

Laboratórios de pesquisa técnica e científica. Ensaios de investigação aplicada ao campo da energia. Dinamizando a capacidade de inovação e reduzindo a dependência tecnológica nacional.

EFACEC UMA GRANDE EMPRESA PORTUGUESA 35 anos

beam

APLICAÇÃO DA VOLTAMETRIA CÍCLICA À CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE ELÉCTRODO

M.A.G. MARTINS e C.A.C. SEQUEIRA

Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa

RESUMO

Apresenta-se uma compilação dos critérios de diagnóstico, baseados em estudos teóricos de voltametria cíclica, que permitem caracterizar sistemas de eléctrodo desconhecidos.

ABSTRACT

In this paper, it is given a compilation of convenient diagnostic criteria, based on several theoretical treatments of cyclic voltammetry, which enable both the qualitative and quantitative characterization of unknown electrode processes.

INTRODUÇÃO

A caracterização de reacções electroquímicas de oxidação e redução pode fazer-se à custa de diversas técnicas de entre as quais a voltametria de varrimento cíclico, a cronopotenciometria e a cronoamperometria são as mais vulgarmente utilizadas. Desde 1950 foram publicados diversos livros (1-4) e artigos de síntese (5-7) em que se examinam detalhadamente aspectos teóricos e experimentais dessas técnicas. Nesta comunicação, cujo tema é a voltametria cíclica, apresenta-se uma compilação dos critérios de diagnóstico que, sob o nosso ponto de vista, são mais convenientes para a caracterização qualitativa e quantitativa de sistemas de eléctrodo desconhecidos.

VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma técnica particularmente adequada ao estudo de mecanismos de processos globais complexos, nos quais intervêm reacções químicas e/ou electroquímicas, ocorrendo em eléctrodos sólidos.

Foi introduzida em 1938 por Matheson e Nichols (8), tendo sido descrita teoricamente com algum pormenor, dez anos mais tarde, por Randles (9) e Sevcik (10).

Trata-se duma técnica electroquímica em que o potencial de um eléctrodo indicador ou de trabalho, mantido estacionário numa solução em repouso, que contém espécies electroactivas, varia linearmente com o tempo.

Denomina-se voltamograma, o registo da corrente em função do potencial aplicado ao eléctrodo, no decurso dum intervalo de tempo, em que este potencial varia periodicamente, de acordo com uma onda triangular (com a forma dum triângulo isósceles).

No caso da voltametria cíclica, este intervalo de tempo será, pelo menos, o correspondente a um ciclo, envolvendo assim um varrimento anódico e outro catódico (Fig. 1).

As velocidades de variação do potencial aplicado, podem oscilar entre alguns mV/h e algumas dezenas de V/seg, revestindo-se esta última gama de especial interesse em voltametria cíclica no estudo de processos de eléctrodo muito rápidos.

A duração dum ciclo é um dos parâmetros mais úteis em voltametria cíclica. Diminuindo esta duração, ou seja aumentando a frequência dos ciclos (n.° de ciclos/unidade de tempo) de modo conveniente, é possível, em certas condições, observar a existência de espécies intermediárias com tempos de vida muito curtos.

Para a maior parte dos casos, a informação mais importante acerca dum determinado sistema desconhecido, é extraída dos primeiros cinco ciclos, não havendo normalmente vantagem em prosseguir a experiência para além do 5.° ciclo (2).

Admitindo que a solução contém inicialmente apenas a forma oxidada, (Ox), o varrimento de potencial

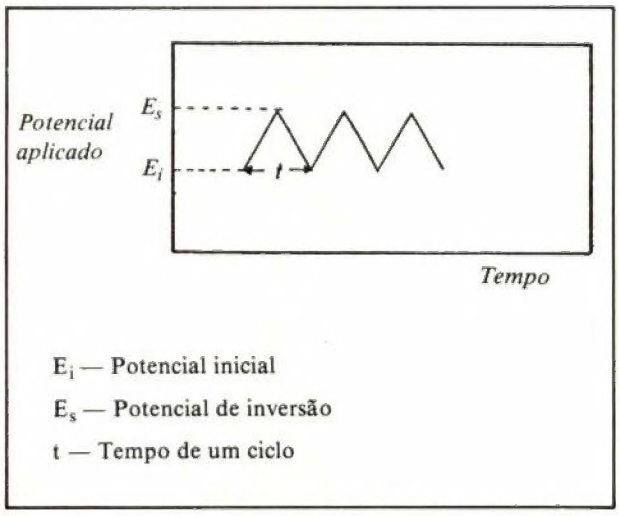


FIGURA 1 — Relação potencial/tempo, no caso da voltametria cíclica

Original recebido para publicação em 18/7/83

inicia-se a um valor de potencial anódico (mais positivo), em relação ao valor do potencial padrão do sistema redox (Ox, Red), potencial ao qual, como se sabe, não flui corrente através do eléctrodo.

À medida que o varrimento prossegue e nos aproximamos do potencial padrão, inicia-se a descarga da espécie Ox, com o correspondente aparecimento da forma reduzida, (Red).

A descarga da espécie Ox, é em geral acompanhada pelo empobrecimento desta espécie junto do eléctrodo (camada pré-electródica), estabelecendo-se um gradiente de concentração, entre a concentração de Ox na solução, (C), e a concentração de Ox à superfície do eléctrodo. À transferência de carga, passa pois a associar-se um processo de difusão.

A valores muito próximos do potencial padrão, a corrente cresce bruscamente, até que se atinge um máximo, a partir do qual se observa um decréscimo da corrente. Este aumento da corrente, devido à reacção do eléctrodo, é contrabalançado pela deflexão da concentração da espécie electroactiva Ox à superfície do eléctrodo, proveniente do aumento gradual da espessura da camada de difusão. A deflexão de Ox por conseguinte, origina a queda da corrente.

Quando se inverte o sentido do varrimento de potencial, inicia-se o processo de reoxidação da espécie reduzida Red, de que resulta um pico anódico.

A curva corrente potencial (voltamograma cíclico), para um processo de redução reversível simples, apresenta-se na Fig. 2, com os parâmetros mensuráveis obtidos.

A corrente de pico (i_p) para um processo reversível simples, controlado por difusão, é dada pela equação de Randles-Sevcik (1):

$$i_p = 0{,}452\,(nF)^{3/2}\,(RT)^{-1/2}\,AC\,(Dv)^{1/2}$$

em que

- i = corrente farádica (mA);
- n = número de electrões envolvidos no processo de eléctrodo;
- F = Faraday (96.487 Coulomb);
- R = constante universal dos gases perfeitos (8,315 Joule/mole grau);
- T = temperatura absoluta (°K);
- A = área do eléctrodo de trabalho (cm^2);
- C = concentração do reagente no seio da solução (mole/l);
- D = coeficiente de difusão (cm^2 / s);
- v = velocidade de varrimento de potencial (V/s).

O potencial de pico E_p (V) para este processo, é independente da concentração do reagente e está relacionado com o potencial de meia-onda polarográfica, $E_{1/2}$, pela equação (1):

$$E_p = E_{1/2} - 1{,}11\ RT/nF$$

O valor de $E_{1/2}$ pode determinar-se a partir do voltamograma de um processo reversível simples, tendo em atenção que ele ocorre num ponto correspondente a 0,85 i_p (7).

O potencial de meio pico $E_{p/2}$ é um ponto de referência conveniente e está relacionado com $E_{1/2}$ e E_p pelas equações seguintes (7):

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1{,}09\ RT/nF$$

$$\Delta E = E_{p/2} - E_p = 2{,}20\ RT/nF$$

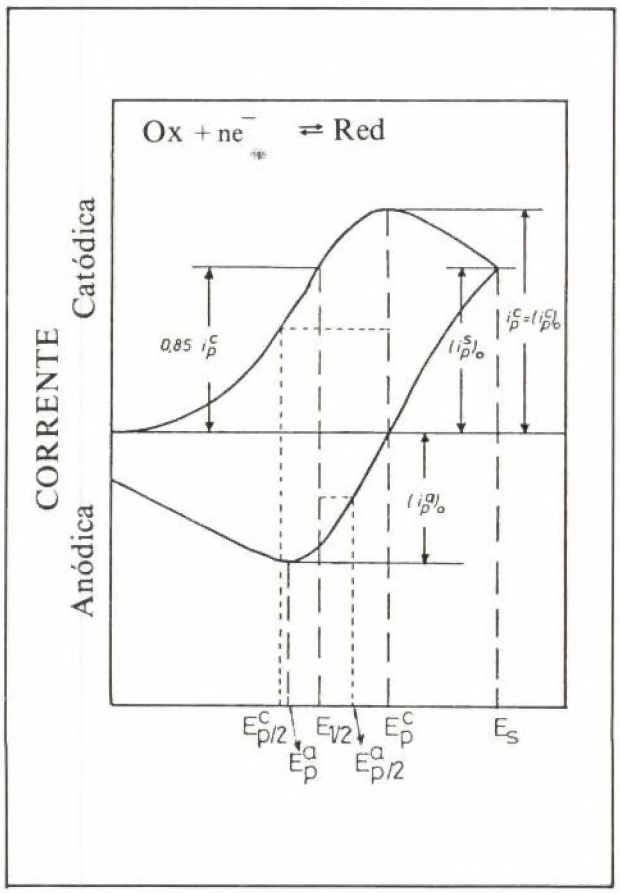


FIGURA 2 — Voltamograma cíclico para a redução reversível da espécie Ox (Ox e Red são solúveis)

E_s — potencial de inversão

$E^c_{p/2}$, $E^a_{p/2}$ — potencial de meio pico (catódico, anódico)

$E_{1/2}$ — potencial de meia-onda

i^c_p, i^a_p — corrente de pico (catódico, anódico)

(O índice o significa que as correntes são medidas em relação ao eixo de corrente nula)

As equações acima só são válidas para um processo de eléctrodo reversível, em que no início só existe a espécie Ox e em que o produto Red, também é solúvel.

Para as transferências de carga reversíveis, em que ambas as espécies Ox e Red são solúveis, de que o caso acabado de referir é um exemplo, Mamantov e colaboradores (11), referem que em voltametria de varrimento linear, a representação gráfica de log $(i_p - i)/i$ versus potencial, deve ser linear na gama de valores 0,35-0,70 i_p, com um declive de 0,58 (nF/RT) (7).

A teoria da voltametria de varrimento linear, que inicialmente foi desenvolvida para a análise de processos reversíveis simples, tem vindo a alargar o seu leque de aplicações, estendendo-se actualmente a processos de eléctrodo irreversíveis (1,4,7,12,33,34,39), reacções químicas acopladas a transferências de carga reversíveis ou irreversíveis (2,7,14-23,38,42,54), reacções químicas entre duas transferências de carga (14-16, 26,43,45,46), transferências de multicargas (26,37,50), adsorção de reagentes e produtos (25,28,30,53) e diversos outros estudos, dentre os quais podemos ainda salientar a catálise redox (19,40,42) e a determinação da estequiometria de complexos metálicos (47).

Nesses estudos teóricos, critérios de diagnóstico apropriados, tais como a variação de $i_p / v^{1/2}$, E_p e i_p^a / i_p^c com a velocidade de varrimento do potencial (v), têm vindo a ser estabelecidos para a caracterização qualitativa e quantitativa de sistemas de eléctrodos desconhecidos. Uma compilação desses critérios é apresentada na secção seguinte, com que terminamos o presente trabalho.

A voltametria de varrimento (linear e cíclico) tornou-se assim uma ferramenta importantíssima, na análise cinética das reacções parciais que ocorrem nos processos de eléctrodo complexos, no estudo de fenómenos de superfície, na caracterização de sistemas desconhecidos, etc., particularmente a partir de 1973, data em que foi introduzida a técnica da voltametria integrada de varrimento (4,26,32,35,36,37).

Os critérios incluídos neste artigo, referem-se ao caso dum eléctrodo plano (difusão linear). A aplicação da voltametria cíclica aos processos ocorrentes em eléctrodos esféricos e cilíndricos encontra-se numa fase menos avançada, de modo que um estudo análogo ao apresentado, para eléctrodos com essa configuração, será desenvolvido mais adequadamente num futuro próximo.

As espécies electroactivas que intervêm nos processos de eléctrodo, indicados a seguir, consideram-se sempre solúveis no electrólito, excepto quando referência em contrário.

Além disso, para os mecanismos I a XXV, pressupõe-se que a espécie O é a existente inicialmente em solução, pelo que, alguns dos critérios apresentados, respeitam especificamente à redução dessa espécie O.

CRITÉRIOS DE DIAGNÓSTICO

Mecanismo I

Transferência de carga reversível (1,4,7)

$O + ne^- \rightleftharpoons R$

a) $i_p = 0{,}452\,(nF)^{3/2}\,(Dv)^{1/2}\,AC\,/\,(RT)^{1/2}$

b) $E_p \neq f(v)$

$E_p \neq f(C)$

c) $E_p^c - E_p^a = -(56/n)\,(T/298)$ mV

d) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

e) $i_p^a / i_p^c = 1$

f) $E_p^c - E_{p/2}^c = -2{,}20\ RT/nF$ mV

Mecanismo II

Tranferência de carga reversível (1,11,41,50)
Espécie R insolúvel

$O + ne^- \rightleftharpoons R$

a) $i_p = 0{,}610\,(nF)^{3/2}\,(Dv)^{1/2}\,AC/(RT)^{1/2}$

b) $E_p \neq f(v)$

c) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

d) $E_p = f(C)$

E_p^c será desviado no sentido catódico, com o decréscimo da concentração da espécie O.

e) $i_p^a / i_p^c > 1$

f) $E_p^c - E_{p/2}^c = -0{,}77\ RT/nF$ mV

g) E é uma função linear de log $(i_p - i)$ na gama de correntes de 0,5 i_p a 0,9 i_p.

O coeficiente angular da recta correspondente é dado por: 0,454 nF/RT

Mecanismo III

Transferência de carga múltipla (21)

$mO + ne^- \rightleftharpoons qR$

i) Reacção de 2.ª ordem m = 2 q = 1

a) $i_p = 0{,}353\,(nF)^{3/2}\,(Dv)^{1/2}\,AC/(RT)^{1/2}$

b) $i_p^a / i_p^c = 1{,}09$

c) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

d) $E_p \neq f(v)$

e) $E_p^c - E_{p/2}^c = -(81{,}4/n)\,(T/298)$ mV

ii) Reacção de 3.ª ordem m = 3 q = 1

a) $i_p = 0{,}303\ (nF)^{3/2}\ (Dv)^{1/2}\ AC/(RT)^{1/2}$

b) $i_p^a\ /\ i_p^c = 1{,}16$

c) $i_p\ /\ v^{1/2} \neq f(v)$

d) $Ep \neq f(v)$

e) $E_p^c - E_{p/2}^c = -(104{,}5/n)\ (T/298)$ mV

Mecanismo IV

Transferência de carga quase reversível (12,13)

$$O + ne^- \overset{\text{lento}}{\rightleftharpoons} R$$

a) $E_p = f(v)$

b) $E_p^c - E_p^a = -(60/n)\ (T/298)$ mV para baixos v, mas aumenta à medida que v aumenta.

c) $i_p\ /\ v^{1/2} = f(v)$

d) $i_p^a\ /\ i_p^c = 1$ apenas para $\alpha = 0{,}5$

α — coeficiente de transferência de carga.

Mecanismo V

Transferência de carga irreversível (1,7,12,33,34)

$$O + ne^- \overset{K}{\rightarrow} R$$

a) $i_p = 0{,}227 nFACK_s \exp[(-\alpha n_a F/RT)(E_p - E^\circ)]$

$K = K_s \exp[(-\alpha n_a F/RT)(E - E^\circ)]$

E° — potencial formal de eléctrodo

K — constante de velocidade da reacção

K_s — constante de velocidade da reacção ao potencial de inversão

n_a — n.º de electrões postos em jogo no processo parcial que controla a velocidade

b) E_p e $E_{p/2}$ diminuem de $(30\ /\ \alpha n_a)\ (T/298)$ mV cada vez que v decuplica

c) $i_p\ /\ v^{1/2} \neq f(v)$

d) $i_p^a = 0$

e) $E_p - E_{p/2} = 1{,}857\ (RT\ /\ \alpha n_a F)$

f) $E_p - E^\circ = -(RT\ /\ \alpha n_a F)$

$[0{,}78 + \ln (Db)^{1/2} - \ln K_s]$

$b = \alpha n_a Fv/RT$

g) $(E_p)_2 - (E_p)_1 = (RT\ /\ \alpha n_a F) \ln (v_1\ /\ v_2)^{1/2}$

$(E_p)_1$ — potencial de pico à velocidade v_1.

$(E_p)_2$ — potencial de pico à velocidade v_2.

Mecanismo VI

Transferência de carga irreversível (1,12,33)
Espécie R insolúvel

$$O + ne^- \overset{K_s}{\rightarrow} R$$

a) $i_p = 0{,}5\ nF^{3/2}\ (\alpha n_a)^{1/2}\ (Dv)^{1/2}\ AC/(RT)^{1/2}$

b) E_p e $E_{p/2}$ diminuem de $(30\ /\ \alpha n_a)\ (T/298)$ mV cada vez que v decuplica.

Mecanismo VII

Transferência de carga reversível seguida duma reacção química reversível (7,4)

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

$$R \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} Z$$

$K = K_f\ /\ K_b \qquad K_b + K_f = 1 \qquad a = nFv/RT$

Considerando o caso (*) em que l e K são elevados

a) $i_p = 0{,}878\ (nF)^{3/2}\ (Dv)^{1/2}\ AC/(RT)^{1/2}$

b) E_p desloca-se no sentido catódico à medida que v aumenta, e esse desvio é de cerca de $(60/n)\ (T/298)$ mV, cada vez que v centuplica.

c) $i_p\ /\ v^{1/2} \neq f(v)$ virtualmente **

d) $i_p^a\ /\ i_p^c$ decresce a partir de 1 à medida que v aumenta

e) $E_p - E_{1/2}$ aumenta quando v aumenta

Mecanismo VIII

Transferência de carga reversível, seguida de dimerização reversível (20)

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

$$2R \underset{K_f}{\overset{K_b}{\rightleftharpoons}} Z$$

---

* Para além deste, é possível considerar neste mecanismo os dois casos seguintes, de acordo com o valor do parâmetro cinético $Ka^{1/2}\ /\ \ell^{1/2}$

1) Se a reacção química for muito rápida, a onda deslocar-se-á no sentido anódico, ao longo do eixo dos potenciais.

2) Se a reacção química for muito lenta, ($K_f >> k_b$), pode considerar-se irreversível (Mecanismo X).

** Esta expressão significa que o critério não é aplicável a toda a gama de valores possíveis de v ou c.

i) Se K é pequeno (corrente cinética pura)

a) $i_p = 0{,}527\ (nF)^{3/2}\ (Dv)^{1/2}\ AC/(RT)^{1/2}$

b) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

c) $E_p = f(v)$, variando de $(20/n)\ (T/298)$ mV no sentido catódico cada vez que v decuplica

d) $E_p = f(C)$ variando de $(20/n)\ (T/298)$ mV no sentido anódico cada vez que C decuplica

ii) Se K é elevado (corrente de difusão pura)

a) $i_p = 0{,}50\ (nF)^{3/2}\ (Dv)^{1/2}\ AC/(RT)^{1/2}$

b) $E_p \neq f(v)$

c) $E_p = f(C)$ variando de $(30/n)\ (T/298)$ mV no sentido anódico, cada vez que C decuplica

Mecanismo IX

Transferência de carga reversível, seguida de reacção multimolecular reversível (7,17)

$$O + ne^- \rightleftarrows R$$

$$mR \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftarrows}} qZ$$

$$\begin{cases} m=3 \\ q=1 \end{cases} ; \begin{cases} m=2 \\ q=1 \end{cases} ; \begin{cases} m=1 \\ q=1 \end{cases} ; \begin{cases} m=2 \\ q=3 \end{cases} ; \begin{cases} m=1 \\ q=2 \end{cases} ; \begin{cases} m=1 \\ q=3 \end{cases}$$

a) Para i_p^a / i_p^c independente de v, tem-se, consoante os valores de m e q, os seguintes valores de i_p^a / i_p^c, respectivamente, pela ordem indicada:

$i_p^a / i_p^c = 1{,}143;\ 1{,}087;\ 1{,}0;\ 0{,}952;\ 0{,}917;\ 0{,}869$

Geralmente, verifica-se um aumento de i_p, à medida que q/m diminui.

b) Os valores de $(E_p - E_{p/2})$ em mV, serão pela ordem indicada, os seguintes:

$(-35/n)(T/298)$; $(-40{,}2/n)(T/298)$; $(-56/n)(T/298)$; $(-70{,}3/n)\ (T/298)$; $(-83{,}9/n)\ (T/298)$; $(-108{,}6/n)\ (T/298)$

Em geral verifica-se um decréscimo de $E_p - E_{p/2}$ à medida que q/m diminui.

Mecanismo X

Transferência de carga reversível, seguida duma reacção química irreversível (7,18,22,23)

$$O + ne^- \rightleftarrows R$$

$$R \xrightarrow{K_f} Z$$

Se K_f / a é pequeno, o voltamograma que se obtém é o característico duma reacção de eléctrodo reversível, uma vez que é desprezável o efeito da reacção química.

$$a = nFv / RT$$

Se K_f / a é grande, não se observa corrente anódica, tal como acontece no caso da transferência de carga totalmente irreversível.

a) Para baixos valores de v, E_p^c torna-se mais catódico, diminuindo de cerca de $(30/n)\ (T/298)$ mV cada vez que v decuplica.

A referida variação é menos acentuada à medida que v aumenta.

b) $E_p \neq f(C)$

c) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$ virtualmente

d) i_p^a / i_p^c tende para 1 quando v aumenta.

Mecanismo XI

Transferência de carga reversível seguida duma reacção de dimerização irreversível (7,18,22,23)

$$O + ne^- \rightleftarrows R$$

$$2R \xrightarrow{K_f} Z$$

a) E_p^c torna-se mais catódico à medida que v aumenta, podendo essa variação traduzir-se por:

$\Delta E_p^c / \Delta \log v = (20/n)\ (T/298)$ mV/unidade de log v

b) E_p^c torna-se mais anódico à medida que C aumenta, podendo essa variação traduzir-se por:

$\Delta E_p^c / \Delta \log C = (10/n)\ (T/298)$ mV/unidade de log C

c) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

d) $E_p^c - E_{p/2}^c = -(39/n)\ (T/298)$ mV

Mecanismo XII

Transferência de carga reversível seguida de reacção catalítica irreversível (7)

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

$$R + Z \xrightarrow{K_c} O$$

a) E_p^c torna-se mais catódico, sendo essa variação de $(60/n)(T/298)$ mV cada vez que K_c / a decuplica

b) $E_{p/2} \neq f(v)$ se $K_c / a > 10$

c) O pico alarga-se à medida que K_c / a aumenta, sendo impossível detectá-lo para $K_c / a > 1$.

d) $i_p / v^{1/2}$ decresce à medida que v aumenta, para baixos valores de v e é independente de v para elevados valores de v.

e) $i_p^a / i_p^c = 1$ desde que $E_s < E_p^c - (35/n)$ mV

onde E_s – potencial de inversão

Mecanismo XIII

Transferência de carga irreversível seguida duma reacção catalítica irreversível (7)

$$0 + ne^- \xrightarrow{K} R$$

$$R + Z \xrightarrow{K_c} 0$$

a) E_p e $E_{p/2}$ tornaram-se mais catódicos à medida que K_c / b aumenta.

b) $i_p / v^{1/2}$ decresce à medida que v aumenta, para baixos valores de v

$i_p / v^{1/2} \neq f(v)$ para elevados valores de v

c) Não se observa corrente anódica.

Mecanismo XIV

Reacção ECE com dismutação do produto da primeira transferência de carga (15)

$$0 + n_1 e^- \rightleftharpoons R$$

$$R \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} A$$

$$2R \xrightarrow{K_d} 0 + Z$$

$$A + n_2 e^- \rightleftharpoons D$$

a) A variação de i_p com a concentração inicial C permite distinguir o mecanismo ECE simples, daquele em que há dismutação.

No caso ECE simples, $i_p \propto C$, enquanto que quando há dismutação acoplada, as variações de i_p com C, são maiores que o que seria de esperar duma proporcionalidade directa.

b) A variação de i_p com v neste caso, é diferente da que se verifica no mecanismo ECE simples.

Fazendo variar v e C e representando i_p em função do parâmetro cinético $\lambda = f(1/v)$, é possível detectar a etapa determinante da velocidade e determinar a sua constante de velocidade (K_d), no caso da dismutação, ou K' / K^2 no caso do mecanismo ECE simples (onde K' representa a constante de velocidade do processo global e $K = K_f / K_b$).

Finalmente, no caso do mecanismo ECE com dismutação, verifica-se que:

$K_d \neq f(v)$ virtualmente

e

$K_d \neq f(C)$ virtualmente

Mecanismo XV

Transferência de carga reversível com adsorção do reagente e do produto (25)

$$O \rightleftharpoons O_{ads}$$

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

$$R \rightleftharpoons R_{ads}$$

Se o reagente ou produto é fracamente adsorvido, verifica-se um acréscimo das correntes de pico, i_p^c e i_p^a, em comparação com as obtidas para a transferência de carga reversível simples sem adsorção (Mecanismo I).

Se o reagente ou produto é fortemente adsorvido, poderão ocorrer picos de adsorção (i_{ads}) bem diferenciados depois ou antes do pico de redução ou de oxidação.

a-1) **Reagente fracamente adsorvido**

Neste caso, i_p aumenta quando v aumenta e diminui quando C aumenta; i_p^a / i_p^c é aproximadamente constante e geralmente diferente de 1.

Para velocidades de varrimento baixas, contudo, a influência da adsorção na corrente torna-se desprezível e obtém-se os mesmos resultados que para o caso reversível em que $i_p^a / i_p^c = 1$.

Quanto à influência da concentração, verifica-se que a fracção da corrente de pico, devida à substância adsorvida, decresce com o aumento de concentração.

a-2) **Produto fracamente adsorvido**

Nestas condições, i_p^a aumenta quando v aumenta, conservando-se i_p^c praticamente constante.

b-1) **Reagente fortemente adsorvido**

Este caso é semelhante ao anterior, com a diferença de que surge um pico de adsorção que, no ramo catódico, aparece após o pico de difusão, tal como se ilustra na Fig. 3-C, na página seguinte.

Por este facto, abstemo-nos de quaisquer considerações sobre o assunto.

b-2) **Produto fortemente adsorvido**

Neste caso, o comportamento do sistema para baixos valores de v aproxima-se duma redução reversível normal. À medida que v aumenta, aparece e vai aumentando i_{ads}, e i_p vai decrescendo, de tal modo que, para valores de v elevados, i_p tem um valor desprezável (correspondendo ao desaparecimento do pico de difusão), e só o pico de adsorção i_{ads} acaba por ser visível.

Quando C aumenta, i_{ads} diminui ocorrendo a um potencial mais anódico, enquanto que i_p só varia ligeiramente.

Os voltamogramas cuja simetria aumenta quando v aumenta ou C diminui e que, em geral, apresentam um 2.º pico, localizado imediatamente antes (pré-pico) ou imediatamente a seguir (pós-pico) ao pico de difusão, são indício de adsorção.

Se os processos de adsorção e difusão ocorrem simultaneamente não se observam tais picos.

Na presença de adsorção é também costume observar-se um aumento de i_p / C quando C diminui.

Contudo, tanto para elevados C, como para baixos v, a influência da adsorção nos voltamogramas é relativamente desprezível.

FIGURA 3 — Voltamogramas teóricos para o mecanismo de transferência de carga com adsorção (25)

A — Reagente fracamente adsorvido

B — Produto fracamente adsorvido

C — Reagente fortemente adsorvido

D — Produto fortemente adsorvido

(As linhas a tracejado referem-se a uma transferência de carga reversível sem adsorção)

Mecanismo XVI

Transferência reversível de multicargas com regeneração catalítica (R-C-R) (42)

$$\underbrace{A + n_1 e^- \rightleftharpoons B + Z}_{K_c} \qquad E_1^o$$

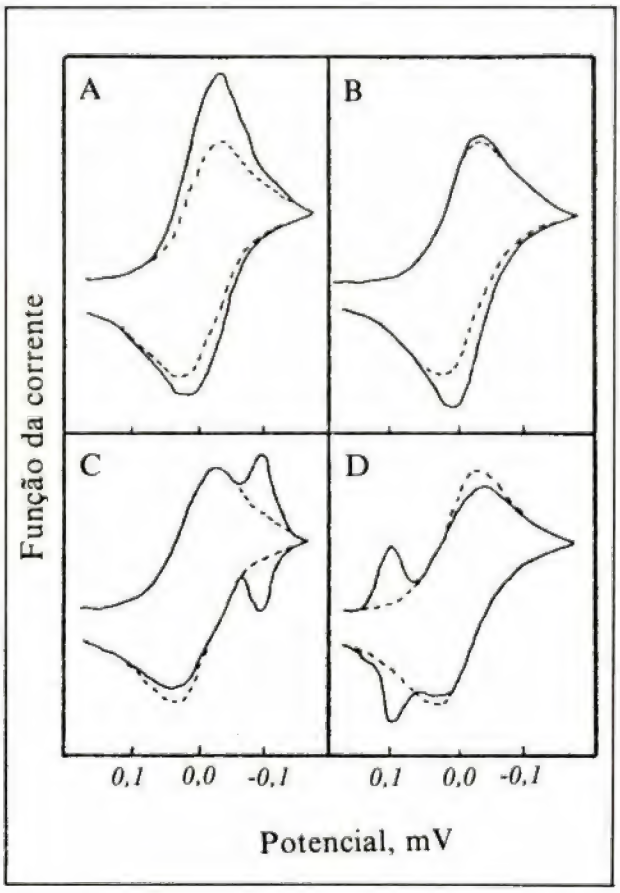
$$B + n_2 e^- \rightleftharpoons C \qquad E_2^o$$

$$n_1 = n_2 = n$$

a) Nos casos em que a onda correspondente à 1.ª transferência de carga, é bem separada da correspondente à 2.ª transferência de carga, ($/\Delta E^o/ > (180/n)(T/298)$ mV com $\Delta E^o = E_2^o - E_1^o < 0$) verifica-se que aquela apresenta as características de uma reacção catalítica simples, na ausência da 2.ª transferência de carga.

a-1) Neste caso, se **K_f / a é pequeno,** a reacção química não tem qualquer efeito no mecanismo, obtendo-se um voltamograma idêntico ao de uma transferência de carga reversível.

À medida que **K_f / a aumenta,** o efeito da reacção química torna-se cada vez mais importante e a corrente aumenta (devido à regeneração química do reagente).



Para valores de **K_f / a elevados,** não se observa qualquer pico. O polarograma apresenta um patamar cuja corrente é proporcional a $K_c^{1/2}$ e independente de v.

a-2) E_p (ou $E_{p/2}$ quando não se observa pico), desvia-se no sentido catódico de cerca de (60/n) (T/298) mV cada vez que K_c / a decuplica.

a-3) Se o potencial de inversão, (E_s), se encontra entre os das duas ondas, e é pelo menos (35/n) (T/298) mV mais catódico que o potencial de pico da onda 1, (E_{p1}), o voltamograma obtido, é idêntico ao de uma reacção catalítica acoplada a uma única transferência de carga reversível.

— Se E_s é (65/n) (T/298) mV mais catódico que E_{p2}, aparece um pico anódico (i_{p2}) correspondente à 2.ª transferência de carga, cuja altura decresce à medida que K_c / a aumenta.

b) Se a sepração entre as duas ondas é pequena ($/ \Delta E^o / < (180/n)$ (T/298) mV com $\Delta E^o < 0$):

— Para pequenos valores de K_f / a, as duas ondas misturam-se distorcendo-se.

— À medida que K_f / a aumenta, desaparece qualquer vestígio de diferenciação entre as duas ondas, aparecendo em sua substituição um patamar. Este patamar é contudo mais estreito que o referido em a-1).

c) Se $\Delta E^o = 0$ ou $\Delta E^o > 0$

Não se observa efeito catalítico.

Aparece somente uma onda catódica e outra anódica.

d) A forma e a posição das ondas variam com n_1 e n_2.

Mecanismo XVII

Transferência de multicargas com regeneração catalítica, em que apenas a 1.ª transferência de carga é reversível (R-C-I) (42)

$$\underbrace{A + n_1 e^- \rightleftharpoons B + Z}_{K_c}$$

$$B + n_2 e^- \rightarrow C$$

$$n_1 = n_2 = n$$

— A separação entre a onda correspondente à 1.ª transferência de carga e a referente à 2.ª transferência de carga depende de K_c / a.

a) Se o pico correspondente à 1.ª transferência de carga é bem distinto do correspondente à 2.ª transferência, isto é, se $\Delta E^o < 0$ e $/ \Delta E^o / > (180/n)$ (T/298) mV

a-1) i_{p2}^c é menor que no caso do mecanismo XVI.

a-2) Para valores baixos de K_c / a (K_c / a $< 0{,}1$), observam-se 2 picos catódicos distintos.

a-3) Para valores mais elevados de K_c / a (K_c / a $> 0{,}1$), i_{p2}^c é muito baixo enquanto a onda 1 apresenta um largo patamar, semelhante ao observado para o mecanismo XVI.

a-4) Se $/ E_{p2} / > / E_s / > / E_{p1} /$ os voltamogramas obtidos são idênticos aos do Mec. XVI (a-3).

Se $/ E_s / > / E_{p2} /$ — não se observa resposta anódica.

b) Se $\Delta E^o < 0$ e $/ \Delta E^o / < (180/n)$ (T/298) mV

b-1) Para valores baixos de K_c / a (K_c / a $< 0{,}1$), as ondas sobrepõem-se e aparecem distorcidas.

b-2) Para valores mais elevados de K_c / a (K_c / a $> 0{,}1$), a sobreposição das ondas origina um patamar e E_{p2}^c desvia-se de ($30 / \alpha n_a$) (T/298) mV no sentido catódico, cada vez que v decuplica.

c) Se a separação entre as duas ondas é nula $\Delta E^o = 0$, ou positiva $\Delta E^o > 0$, os voltamogramas obtidos são idênticos aos do Mec. XX.

Mecanismo XVIII

Transferências de carga reversíveis consecutivas (R-R) (50)

$$O + n_1 e^- \rightleftharpoons R_1 \qquad E_1^o$$

$$R_1 + n_2 e^- \rightleftharpoons R_2 \qquad E_2^o$$

a) **Se $\Delta E^o < 0$ e $/ \Delta E^o / > (118/n)$ (T/298) mV,** onde $n = n_1 = n_2$ (Fig. 4-A) e se 0 for uma espécie mais facilmente redutível que R_1, o voltamograma cíclico apresenta 4 ondas separadas, (2 correspondentes à redução global de 0 a R_2 e 2 à oxidação de R_2 a 0).

a-1) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$ Critério característico de ausência de reacções químicas acopladas às reacções de transferência de carga.

a-2) $E_{p2} - E_{p1} \neq f(v)$

a-3) $i_{p1}^c / i_{p1}^a = i_{p2}^c / i_{p2}^a = i_{p1}^c / i_{p2}^c = i_{p1}^a / i_{p2}^a = 1$

a-4) Desde que a altura do pico de cada onda seja medida em relação a uma linha de base determinada pelo ramo descendente da onda que a precede:

$i_{p2} / i_{p1} \neq f(E_{p2} - E_{p1})$

a-5) $i_p \alpha (n)^{3/2}$

b) **Se $\Delta E^o < 0$ e $/ \Delta E^o / < (100/n)$ (T/298) mV** (Fig. 4-B) as ondas correspondentes às duas transferências de carga aparecem fundidas numa única onda distorcida, cuja altura e forma não são características de uma reacção reversível. Esta onda distorcida assemelha-se a uma onda irreversível, da qual contudo esta

FIGURA 4 — Voltamogramas cíclicos para diferentes casos do mecanismo R-R (50)

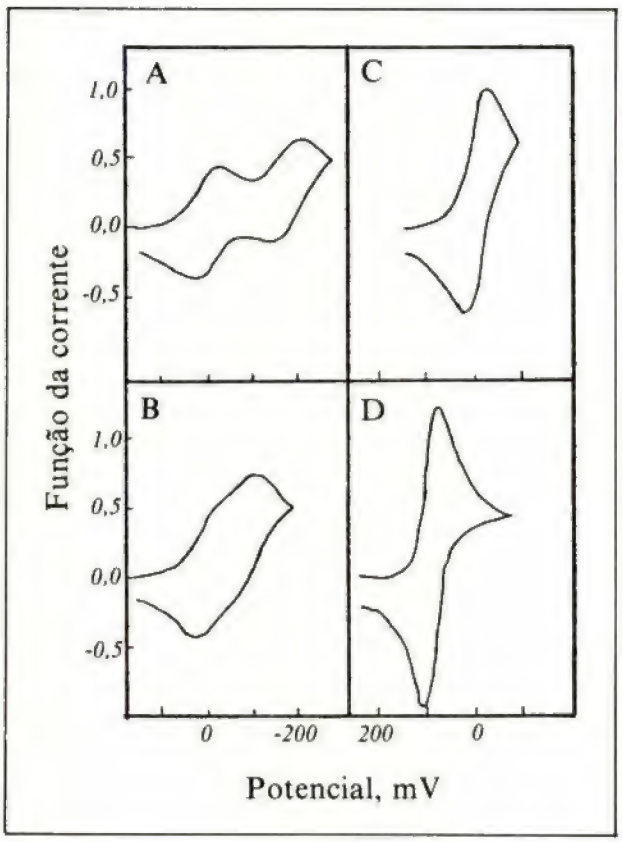
$n_2 / n_1 = 1$

A — $\Delta E^o = -180$ mV

B — $\Delta E^o = -90$ mV

C — $\Delta E^o = 0$ mV

D — $\Delta E^o = +180$ mV



onda se distingue pelo facto de não variar a sua posição no eixo dos potenciais em função de v.

c) **Se $\Delta E^o = 0$** (Fig. 4-C), a onda respectiva apresenta um só pico anódico e outro catódico de altura intermédia entre a referente a uma transferência de carga de 1 electrão e a correspondente a 2 electrões (no caso de $n_1 = n_2 = 1$) (i_p para uma transferência de 2 electrões é $(2)^{3/2}$ vezes maior que i_p para uma transferência de 1 electrão, no caso de ambas as transferências serem reversíveis). A onda resultante da sobreposição das duas transferências de carga é caracterizada por um $E^o = (E_1^o + E_2^o) / 2$.

d) **Se $\Delta E^o > 0$** aparece um só pico anódico e 1 outro catódico. (Fig. 4-D).

Mecanismo XIX

Transferências de carga irreversíveis consecutivas (I-I) (50)

$$0 + n_1 e^- \rightarrow R_1$$

$$R_1 + n_2 e^- \rightarrow R_2$$

a) **Se as duas espécies 0 e R_1 forem reduzidas a potenciais suficientemente diferentes,** cada uma das transferências de carga apresenta as características duma transferência de carga irreversível isolada (Mecanismo V).

Não há resposta anódica, apresentando o voltamograma 2 picos catódicos distintos.

b) **Se o potencial de redução da espécie 0, coincidir com o de R_1,** o voltamograma apresenta uma única onda, com as características resultantes da combinação das duas transferências de carga envolvidas.

Assim, surge apenas um pico catódico, verificando-se a ausência de picos anódicos.

Tanto no caso a) como em b) verifica-se que:

$i_p / v^{1/2} \neq f(v)$ qualquer que seja o valor de v

Mecanismo XX

Transferências de carga consecutivas em que só a 1.$\sqrt{}$ é reversível (R-I) (50)

$$0 + n_1 e^- \rightleftarrows R_1$$

$$R_1 + n_2 e^- \rightarrow R_2$$

a) **Se os potenciais de redução das espécies 0 e R_1 forem suficientemente diferentes,** observam-se duas ondas no voltamograma, que podem ser consideradas como resultantes das duas reacções separadas.

a-1) A 1.ª transferência de carga tem as características já referidas para o Mecanismo I, enquanto a 2.ª transferência apresenta as características do Mecanismo V.

Deste modo, o voltamograma obtido apresenta 2 picos catódicos e um só pico anódico, correspondendo este à 1.ª transferência de carga.

a-2) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

b) **Se os potenciais de redução de 0 e R_1 forem coincidentes** observa-se uma única onda resultante da combinação das duas ondas (correspondentes a cada uma das transferências de carga).

b-1) O voltamograma apresenta um só pico anódico e um só pico catódico.

b-2) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

Mecanismo XXI

Transferências de carga consecutivas, em que só a 2.ª é reversível (I-R) (50)

$$0 + n_1 e^- \rightarrow R_1$$

$$R_1 + n_2 e^- \rightleftarrows R_2$$

a) **Se os potenciais de redução das espécies 0 e R_1 forem suficientemente diferentes,** o voltamograma

correspondente a este mecanismo apresenta duas ondas que podem ser consideradas como resultantes das duas reacções de transferência de carga separadas.

a-1) A 1.ª transferência de carga apresenta as características referidas para o mecanismo V, enquanto a 2.ª transferência se identifica com o mecanismo I.

O voltamograma obtido apresenta 2 picos catódicos e um só pico anódico, este último correspondente à 2.ª transferência de carga.

a-2) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

b) **Se os potenciais de redução de 0 e R_1 forem coincidentes** observa-se uma única onda, resultante da combinação das duas ondas referidas.

b-1) O voltamograma apresenta um único pico anódico e um único pico catódico.

b-2) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

Mecanismo XXII

Reacção química irreversível entre duas transferências de carga reversíveis (7,14)

$$0 + n_1 e^- \rightleftharpoons R \qquad E_1^o$$

$$R \xrightarrow{K_f} C$$

$$C + n_2 e^- \rightleftharpoons D \qquad E_2^o$$

a) Se n_2 / n_1 = constante, $i^c_{p1} \alpha\, n_1^{3/2}$ e $i^c_{p2} \alpha\, n_2^{3/2}$.

i^c_{p1} — corrente de pico catódico para a 1.ª transferência de carga ($0 \rightarrow R$)

i^c_{p2} — corrente de pico catódico para a 2.ª transferência de carga ($C \rightarrow D$)

b) O valor relativo dos dois picos catódicos pode utilizar-se na determinação de K_f, recorrendo-se a uma curva

$$i^c_{p1} / i^c_{p2} \quad \text{em função de } K_f / a$$

c) $i_p / v^{1/2} = f(v)$. Este critério pode usar-se para distinguir este mecanismo da transferência de multicargas.

d) **Se $\Delta E^o < 0$**

d-1) Para pequenos valores de K_f / a, o primeiro processo de transferência de carga tem as propriedades da transferência de carga reversível, seguida duma reacção química irreversível. Assim, só aparecem bem evidenciados um único pico catódico e um só pico anódico, correspondentes ao 1.º processo de transferência de carga.

$i^c_{p1} / v^{1/2} = f(v)$ virtualmente; $i^c_{p3} / v^{1/2} = f(v) \approx 0$
$i^a_{p2} / v^{1/2} = f(v) \approx 0 \qquad i^a_{p1} / v^{1/2} = f(v)$

d-2) Para elevados valores de K_f / a, observam-se dois picos catódicos bem acentuados; a resposta anódica agora é simplesmente a correspondente à segunda transferência de carga reversível.

$i^c_{p1} / v^{1/2} = f(v)$; $i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v) \qquad i^a_{p2} / v^{1/2} = f(v) \neq 0$
$i^a_{p1} = 0$

e) **Se $\Delta E^o = 0$**

— Qualquer que seja o valor de K_f / a, verifica-se a existência dum único pico catódico e dum único pico anódico. A altura do pico catódico diminui com o aumento de v, enquanto a do pico anódico se mantém praticamente independente de v.

f) **Se $\Delta E^o > 0$**

f-1) Para pequenos valores de K_f / a, aparecem 2 picos catódicos e somente um pico anódico correspondente à 1.ª transferência de carga, uma vez que o pico anódico corresponde à 2.ª transferência de carga, vai diminuindo à medida que K_f / a diminui desaparecendo praticamente para valores muito baixos de K_f / a.

$i^c_{p1} / v^{1/2} = f(v) \qquad i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v)$

$i^a_{p1} / v^{1/2} = f(v) \neq 0 \qquad i^a_{p2} / v^{1/2} = f(v) \approx 0$

f-2) Para elevados valores de K_f / a aparecem 2 picos catódicos. Contudo, só aparece um único pico anódico correspondente à 2.ª transferência de carga.

$i^c_{p1} / v^{1/2} = f(v) \qquad i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v)$

$i^a_{p1} = 0 \qquad i^a_{p2} / v^{1/2} \neq f(v)$

Mecanismo XXIII

Reacção química irreversível, precedida por uma transferência de carga reversível e seguida duma transferência de carga irreversível (7,14)

$$0 + n_1 e^- \rightleftharpoons R \qquad E_1^o$$

$$R \xrightarrow{K_f} C$$

$$C + n_2 e^- \rightarrow D \qquad E_2^o$$

A forma dos voltamogramas obtidos para este mecanismo depende da separação entre duas ondas, do número de electrões envolvidos, e do parâmetro cinético K_f / a.

Além disso, as características da 2.ª transferência de carga, dependem de $\alpha\ n_a / n_1$.

a) **Se $\Delta E^o < 0$**

a-1) **Para valores de K_f / a muito baixos,** o voltamograma apresenta praticamente só um pico anódico e um catódico, correspondentes à 1.ª transferência de carga, visto que ambos os picos (catódico e anódico) correspondentes à 2.ª transferência de carga, vão diminuindo à medida que v aumenta, até que a partir de determinado valor de v deixam de aparecer:

$i^c_{p1} / v^{1/2} \neq f(v)$ (virtualmente) $\quad i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v) \approx 0$

$i^a_{p1} / v^{1/2} = f(v) \neq 0 \quad i^a_{p2} / v^{1/2} = f(v) \approx 0$

a-2) **Para valores de K_f / a muito elevados** aparecem somente 2 picos catódicos, i^c_{p1} e i^c_{p2}.

Ausência de picos anódicos.

$i^c_{p1} / v^{1/2} \neq f(v)$ (virtualmente) $\quad i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v)$

a-3) E_{p2} desvia-se no sentido catódico à medida que v aumenta, dependendo este desvio do valor de K_f / a.

b) **Se $\Delta E^o = 0$**

Neste caso as duas ondas sobrepõem-se, aparecendo assim um único pico anódico e um único pico catódico para valores baixos de K_f / a.

$$i^c_p / v^{1/2} = f(v)$$
$$i^a_p / v^{1/2} = f(v)$$

Para valores elevados de K_f / a obtém-se somente 1 pico catódico:

$$i^a_p = 0$$

c) **Se $\Delta E^o > 0$**

Este caso é análogo àquele em que $\Delta E^o < 0$ com as seguintes alterações:

A variação de $i^c_{p1} / v^{1/2}$ com v é agora mais acentuada.
A variação de $i^c_{p2} / v^{1/2}$ com v é agora menos acentuada.

Mecanismo XXIV

Reacção química irreversível, precedida por uma transferência de carga irreversível e seguida duma transferência de carga reversível (7,14)

$$0 + n_1 e^- \longrightarrow R$$

$$R \xrightarrow{K_f} C$$

$$C + n_2 e^- \rightleftarrows D$$

A 1.ª transferência de carga não é afectada pela existência da reacção química e apresenta características idênticas às do mecanismo V.

A 2.ª transferência de carga é semelhante à homóloga do mecanismo XXII.

a) **Se $\Delta E^o < 0$**

— Em toda a gama dos possíveis valores de v, $i^c_{p1} \neq f(v)$ e $i^a_{p1} = 0$.

a-1) **Para valores baixos de K_f / a,** aparece só um pico catódico correspondente à 1.ª transferência de carga, uma vez que tanto o pico catódico como o anódico, correspondentes à 2.ª transferência de carga, vão diminuindo à medida que v aumenta.

$$i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v) \approx 0$$

$$i^a_{p2} / v^{1/2} = f(v) \approx 0$$

a-2) **Para valores elevados de K_f / a,** surgem dois picos catódicos (um correspondente à 1.ª e outro à 2.ª transferência de carga), e um só pico anódico, correspondente à 2.ª transferência de carga.

$i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v)$ e $i^a_{p2} / v^{1/2} = f(v)$

b) **Se $\Delta E^o = 0$**

— Neste caso há sobreposição das ondas correspondentes a cada processo de transferência de carga.

b-1) **Para valores baixos de k_f / a,** só aparece um pico catódico, uma vez que o pico anódico vai diminuindo à medida que v aumenta:

$i^c_p = f(v) \neq 0 \quad i^a_p / v^{1/2} = f(v) \approx 0$

b-2) **Para valores elevados de k_f / a,** aparece um pico anódico e outro catódico:

$i^c_p = f(v) \neq 0$ e $i^a_p = f(v) \neq 0$

c) **Se $\Delta E^o > 0$**

Este caso é análogo ao caso a) ($\Delta E^o < 0$), com as seguintes diferenças:

$i^c_{p1} / v^{1/2} = f(v)$

e

i^c_{p2} assume valores menores que a homóloga no caso a), em toda a gama de valores de v.

Mecanismo XXV

Reacção química irreversível, precedida e seguida duma transferência de carga irreversível (7,14)

$$0 + n_1 e^- \rightarrow R$$

$$R \xrightarrow{K_f} C$$

$$C + n_2 e^- \rightarrow D$$

— O voltamograma é análogo ao resultante da combinação da onda correspondente à 1.ª transferência de carga do mecanismo XXIV, com a correspondente à 2.ª transferência de carga do mecanismo XXIII.

A 1.ª transferência de carga não é influenciada pela reacção química.

A 2.ª transferência de carga depende de k_f / a

a) **Se $\Delta E^o < 0$**

Não há resposta anódica, qualquer que seja o valor de v. Para elevados valores de k_f / a aparecem 2 picos catódicos. Contudo, enquanto que $i^c_{p1} / v^{1/2} \neq f(v)$; $i^c_{p2} / v^{1/2}$ diminui à medida que v aumenta, assumindo valores muito baicos para elevados valores de v.

$i^a_{p1} = 0 \qquad i^a_{p2} = 0$

b) **Se $\Delta E^o = 0$**

Observa-se um único pico catódico, não havendo qualquer resposta anódica, qualquer que seja o valor de v.

$i^c_p / v^{1/2} = f(v) \neq 0 \qquad i^a_p = 0$

c) **Se $\Delta E^o > 0$**

Não há resposta anódica, qualquer que seja o valor de v.

Para elevados valores de k_f / a, só se observa um pico catódico, correspondente à 1.ª transferência de carga (i^c_{p1}).

Para baixos valores de k_f / a, surge além de i^c_{p1}, um outro pico catódico (i^c_{p2}), correspondente à 2.ª transferência de carga.

$i^c_{p1} / v^{1/2} = f(v) \qquad i^c_{p2} / v^{1/2} = f(v)$

$i^a_{p1} = 0 \qquad i^a_{p2} = 0$

Mecanismo XXVI

Reacção química de 1.ª ordem reversível, seguida duma transferência de carga reversível (4,7,20,38,48)

$$Z \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftarrows}} 0$$

$$0 + ne^- \rightleftarrows R$$

a) $E_p = f(v)$ para elevados valores de v, desviando-se de $(60/n)$ $(T/298)$ mV no sentido anódico, cada vez que v centuplica.

E_p é praticamente independente de v, para baixos valores de v.

b) $i_p / v^{1/2}$ decresce quando v aumenta.

c) $i^a_p / i^c_p > 1$ e aumenta quando v aumenta.
$i^a_p / i^c_p = 1$ para baixos valores de v.

d) $i_p = f(v)$ i_p decresce à medida que v aumenta.

Mecanismo XXVII

Reacção de monomerização reversível, seguida de transferência de carga reversível (20)

$$Z \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftarrows}} 2\,0$$

$$0 + ne^- \rightleftarrows R$$

$$K = K_f / K_b$$

i) Se K é elevado (corrente de difusão pura)

a) $i_p = 1{,}087\,(nF)^{3/2}\,(D_z v)^{1/2}\,AC_z / (RT)^{1/2}$

b) $E_{p/2} \neq f(v)$ e $E_p \neq f(v)$

c) $E_{p/2} = f(C_z)$ e $E_p = f(C_z)$

d) $i_p / v^{1/2} \neq f(v)$

ii) Se K é pequeno (corrente cinética pura)

a) $i_p = 1{,}155\ nAF\ (D_z K_b)^{1/2} K^{3/4}\ C_z^{3/4} / (RT)^{1/2}$

b) $E_{p/2}$ varia de (30/n) (T/298) mV no sentido anódico, cada vez que v decuplica.

c) $E_{p/2}$ varia de (15/n) (T/298) mV no sentido catódico, cada vez que C_z decuplica.

Mecanismo XXVIII

Reacção química reversível, seguida duma transferência de carga irreversível (7)

$$Z \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} 0$$

$$0 + ne^- \xrightarrow{K'} R$$

a) Não existe resposta anódica.

b) $i_p / v^{1/2}$ decresce quando v aumenta.

c) Para valores elevados do parâmetro cinético $b^{1/2} / K1^{1/2}$, E_p desloca-se no sentido anódico de cerca de $(60 / \alpha\ n_a)$ (T/298) mV cada vez que v centuplica.

E_p é independente do parâmetro cinético, quando este assume valores baixos.

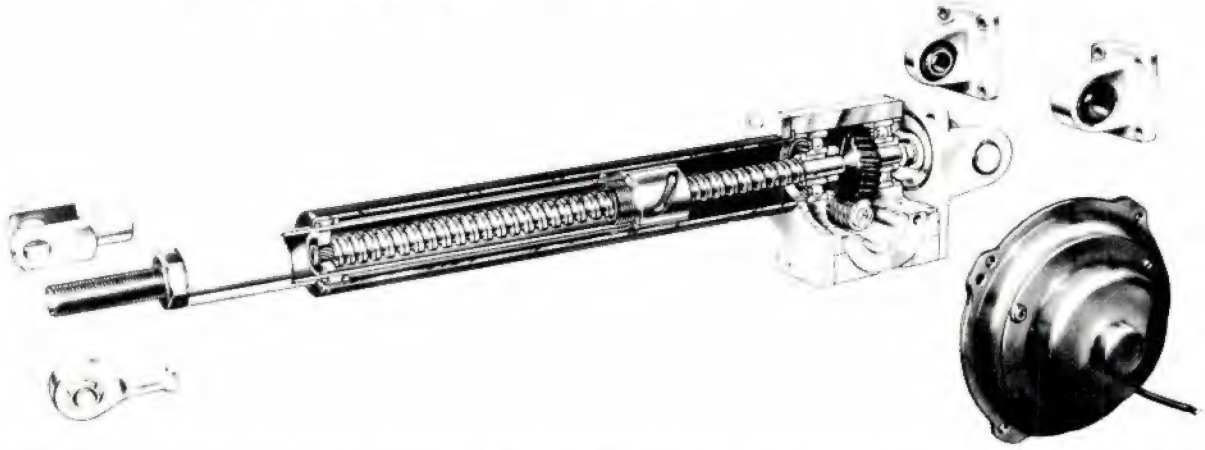
d) $E_{p/2}$ aumenta quando v aumenta.

REFERÊNCIAS

1 — P. Delahay — "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York, 1954.
2 — R.N. Adams — "Electrochemistry at Solid Electrodes", M. Dekker, New York, 1969.
3 — A. Weissberger e B.W. Rossiter — "Physical Methods of Chemistry. Part II Electrochemical Methods", Interscience, New York, 1971.
4 — D.D. MacDonald — "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1977.
5 — M. Paunovic — J. Electroanal. Chem., **14**, 447, (1967).
6 — W.H. Reinmuth — Anal. Chem., **33**, 322, (1961).
7 — R.S. Nicholson e I. Shain — Anal. Chem., **36**, 706, (1964).
8 — L.A. Matheson e N. Nichols — Trans. Electrochem. Soc., **73**, 193, (1938).
9 — J.E.B. Randles — Trans. Faraday Soc., **44**, 327, (1948).
10 — A. Sevcik — Coll. Czech. Chem. Commun., **13**, 349, (1948).
11 — G. Mamantov, D.L. Manning e J.M. Dale — J. Electroanal. Chem., **9**, 253, (1965).
12 — H. Matsuda e Y. Ayabe — Z. Elektrochem., **59**, 494, (1955).
13 — R.S. Nicholson — Anal. Chem., **37**, 1351, (1965).
14 — R.S. Nicholson e I. Shain — Anal. Chem., **37**, 178, (1965).
15 — M. Mastragostino, L. Nadjo e J.M. Saveant — Electrochim. Acta., **13**, 721, (1968).
16 — C.P. Andrieux, L. Nadjo e J.M. Saveant — J. Electroanal. Chem., **26**, 147, (1970).
17 — M.S. Shuman — Anal. Chem., **42**, 521, (1970).
18 — J.M. Saveant e E. Viaanello — Compt. Rend., **256**, 2597, (1963).
19 — J.M. Saveant e E. Vianello — Electrochim. Acta, **10**, 905, (1965).
20 — J.M. Saveant e E. Vianello — Electrochim. Acta, **12**, 1545, (1967).
21 — M.S. Shuman — Anal. Chem., **41**, 142, (1969).
22 — R.S. Nicholson — Anal. Chem., **37**, 667, (1965).
23 — M.L. Omstead, R.C. Hamilton e R.S. Nicholson — Anal. Chem., **41**, 260, (1969).
24 — T. Berzins e P. Delahay — J. Am. Chem. Soc., **75**, 4205, (1953).
25 — R.S. Wopschall e I. Shain — Anal. Chem., **39**, 1514, (1967).
26 — J.C. Imbeaux e J.M. Saveant — J. Electroanal. Chem., **44**, 169, (1973).
27 — F.G. Will e C.A. Knorr — Z. Elektrochem., **64**, 258, (1962).
28 — W. Bold e M. Breiter — Electrochim. Acta., **5**, 145, (1961).
29 — M. Breiter — Electrochim. Acta., **7**, 25, (1962).
30 — M.W. Breiter e S. Gilman — J. Electrochem. Soc., **109**, 622, (1962).
31 — M.W. Breiter — Electrochim. Acta., **7**, 533, (1962).
32 — J.M. Savéant e D. Tessier — Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem., **61**, 251, (1975).
33 — P. Delahay — J. Am. Chem. Soc., **75**, 1190, (1953).
34 — C. Wagner — J. Math. Phys., **32**, 289, (1954).
35 — J.M. Savéant e D. Tessier — J. Electroanal. Chem., **65**, 57, (1975).
36 — L. Nadjo, J.M. Savéant e D. Tessier — Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem., **52**, 403, (1974).
37 — F. Ammar e J.M. Savéant — Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem., **47**, 215, (1973).
38 — J.M. Savéant e E. Vianello — Electrochim. Acta., **8**, 905, (1963).
39 — W.H. Reinmuth — Anal. Chem., **34**, 1446, (1962).
40 — C.P. Andrieux, C. Blocman, J.M. Dumas Bouchiat, F.M. Halla e J.M. Savéant — J. Electroanal. Chem., **113**, 19, (1980).
41 — T. Berzins e P. Delahay — J. Am. Chem. Soc., **75**, 555, (1953).
42 — D.S. Polcyn e I. Shain — Anal. Chem., **38**, 376, (1966).
43 — R.B. Nicholson e I. Shain — Anal. Chem., **37**, 190, (1965).
44 — J.M. Savéant — Electrochim. Acta., **16**, 999, (1971).
45 — L. Nadjo e J.M. Savéant — Electrochim. Acta., **16**, 887, (1971).
46 — Gene S. Alberts e I. Shain — Anal. Chem., **35**, 1859, (1963).
47 — K. Ogura, Y. Fukusima e I. Aomizu — J. Electroanal. Chem., **107**, 271, (1980).
48 — J.M. Savéant e E. Vianello — Electrochim. Acta., **12**, 629, (1967).
49 — Z. Galus, H.Y. Lee e Ralph N. Adams — J. Electroanal. Chem., **5**, 17, (1963).
50 — D.S. Polcyn e I. Shain — Anal. Chem., **38**, 370, (1966).
51 — P. Delahay e T. Berzinsa — J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486, (1963).
52 — A. Juliard e H. Shalit — J. Electrochem. Soc., **110**, 1002, (1963).
53 — W. Bold e M. Breiter — Electrochim. Acta., **5**, 169, (1961).
54 — L. Nadjo e J.M. Savéant — J. Electroanal. Chem., **48**, 113, (1973).
55 — F.G. Will e C.A. Knorr — Z. Elektrochem., **64**, 270, (1962).

SKF Rolamentos... e muito mais

ACTUADOR LINEAR SKF



A MAIS MODERNA ALTERNATIVA AOS SISTEMAS HIDRÁULICOS, PNEUMÁTICOS E MECÂNICOS PARA TRANSFORMAÇÃO DO MOVIMENTO CIRCULAR EM LINEAR

SOCIEDADE SKF, LIMITADA

LISBOA PORTO

INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO A CONTRIBUIÇÃO DO CURSO DE MINAS DO I.S.T.

LUÍS AIRES-BARROS Prof. Catedrático de Petrologia e Geoquímica (IST)
Director do Instituto de Energia do LNETI

SUMÁRIO

O artigo refere a estrutura organizacional do Curso de Engenharia de Minas do IST, mencionando os seus principais laboratórios e centros de investigação. São apresentadas as principais linhas de I&D em realização nesses laboratórios e centros de investigação, bem como os principais casos de colaboração com o exterior (laboratórios nacionais, administração pública e indústria).

ABSTRACT

The organizational structure and R&D activity of Mining Department of IST are presented. Some comments about the mining engineering course are also made. The main R&D activities of the Mining Department laboratories (Laboratory of Mineralogy, Laboratory of Geology and Laboratory of Ore Dressing are emphasized. A short presentation on the main research projects undertaken in those laboratories is made.

I

A endogenização criteriosa e crescente das bases científicas e tecnológicas que suportam a Civilização actual é condição necessária para o nosso desenvolvimento. Entenda-se por desenvolvimento a evolução global de uma colectividade para uma direcção positiva o que pressupõe formas de modificação política, económica, social e técnica com a satisfação o mais equitativa das necessidades físicas, psíquicas, culturais e morais no geral e em particular no referente à autonomia de decisão e de gestão, à alimentação equilibrada, ao emprego seguro e convenientemente retribuído, à habitação conforme com as normas culturais, a nível de saúde correcto e à liberdade de expressão.

É imperioso que se acelere o processo de endogenização técnico-científico entre nós. O grande problema com que nos defrontamos traduz-se, fundamentalmente, na falta de relação entre as actividades devotadas à investigação científica, ou seja à geração de conhecimento e a evolução das técnicas de produção que acontece arrastarem-se rotineiramente na indústria do país.

Eis aqui um vasto campo a colmatar. Uma Universidade Técnica e muito particularmente o Instituto Superior Técnico pelos seus docentes e investigadores deve procurar, com entusiasmo e sem perda de tempo, fazer a ponte que permita o aumento da inovação tecnológica.

É bom ter presente que o conhecimento científico e técnico disponível em um país e o modo como é usada nos processos de produção são factores de poder com forte incidência nas relações desse país com os restantes. Eis porque, nas relações políticas entre os estados, são factores fundamentais de exercício do poder o grau de superioridade ou de dependência científico-tecnológica com que eles dialogam.

Do exposto se conclui que em uma escola de engenharia, a ID&D aí em curso deverá procurar dar resposta aos problemas em equação na sociedade em que se insere. Para isso deverão ser seleccionados problemas a resolver tendo em consideração a possibilidade de obter resultados concretos em um período de tempo razoável expresso em termos de produção de tecnologia utilizável em tempo útil pela comunidade.

Na sequência das ideias expostas, os laboratórios que suportam o Curso de Engenharia de Minas do IST conduzem alguma investigação cujas principais linhas vamos apontar a traço grosso.

II

A organização do Curso de Minas do IST, a traços largos é a seguinte: há três laboratórios: o Laboratório de Mineralogia e Petrologia (LAMPIST), o Laboratório de Geologia (LAGIST) e o Laboratório de Mineralurgia e Planeamento Mineiro (LMPMIST) que suportam a maioria das cadeiras do curso dando-lhe a base laboratorial e prática. O Grupo de Exploração de Minas agrega as disciplinas de Lavra de Minas e Geomecânica.

O Laboratório de Mineralogia e Petrologia do IST-LAMPIST — está razoavelmente equipado para trabalhos de microscopia em luz transmitida e em luz incidente e para análises físicas e químicas de minerais, minérios e rochas. Com efeito possui aparelhagem de análise térmica diferencial e ponderal, de difracção pelos raios-X, de fluorescência pelos raios-X, de espectrografia pelos raios infra-vermelhos e de espetrografia de absorção atómica. Tem algumas faci-

Original recebido para publicação em 27/9/83

lidades de cálculo que lhe são facultados por um mini-computador próprio. No LAMPIST está sediado o Museu Bensaúde que possui importantes colecções de minerais e rochas nacionais, além de outras estrangeiras.

Junto do LAMPIST funciona o Centro de Petrologia e Geoquímica da UTL suportado financeiramente pelo INIC.

O Laboratório de Geologia (LAGIST) do IST dispõe de equipamento microscópio para estudo de minérios e de algum equipamento para prospecção geofísica (eléctrica, sísmica e gravimétrica) e de uma instalação para estudo experimental de métodos eléctricos. Possui um museu com colecções de estratigrafia e de jazigos minerais de elevado valor, nomeadamente a última que se pode considerar excepcional.

O Laboratório de Mineralurgia e Planeamento Mineiro (LMPMIST) está apetrechado para a realização de ensaios laboratoriais descontínuos de mineralurgia cobrindo os processos fundamentais da Preparação de Minérios. Dispõe ainda de certo equipamento semi-industrial que permite o funcionamento de diagramas parcelares em escala piloto. Quanto a cálculo automático, dispõe o LMPMIST de facilidades avançadas na área da Geoestatística e Planeamento Mineiro.

III

O Curso de Engenharia de Minas suporta-se em uma base alargada à matemática, física, química e petrologia-geologia. É um curso cujas raízes têm de mergulhar, por um lado, nas fontes físico-matemáticas comuns a todos os cursos de engenharia, e por outro têm de ser alimentadas por um profundo conhecimento das ciências da natureza de base químico-mineralógica e geológica.

É este um dos principais aliciantes do Curso, mas também uma das suas principais características por vezes de difícil apreensão pelos alunos recém-chegados ou para ele "empurrados" por um "numerus clausus" cego como o que vigora entre nós.

O Curso de Minas do IST termina oferecendo duas opções de ramos: o de Geologia Aplicada e o do Planeamento Mineiro. O primeiro põe o acento tónico no campo da prospecção mineira e da geologia aplicada. O segundo privilegia o planeamento mineiro e a mineralurgia.

Quanto a cursos de pós-graduação está em funcionamento o curso de Mestrado em Mineralurgia e Planeamento Mineiro.

Impõe-se o lançamento de outros cursos de Mestrado nomeadamente no campo da Prospecção mineira e da Geomecânica. Esperamos que em breve sejam realidade.

IV

Já se referiu que junto ao LAMPIST funciona um centro de investigação suportado financeiramente pelo INIC — Centro de Petrologia e Geoquímica da UTL (CEPGUTL).

Como nunca os laboratórios, museus e demais estabelecimentos anexos ao IST previstos em diploma de há 61 anos foram providos por verbas específicas do Orçamento Geral do Estado têm subsistido pelo dinamismo do corpo docente e de investigação neles trabalhando e por via de algumas receitas dos trabalhos executados para fora do Instituto, como prevê o artigo 59 do Decreto n.º 7727.

Todavia tal situação não se compadece com a investigação científica e tecnológica dos nossos dias, pelo que se propôs, oportunamente, ao INIC, a criação do CEPGUTL.

Fundamentalmente no Centro (e consequentemente no LAMPIST) há duas grandes linhas de investigação. Uma ocupa-se da geoquímica da vulcanologia e da investigação geotérmica; outra da alteração e alterabilidade de rochas e das suas incidências geotécnicas.

Na primeira linha de investigação tem-se procurado fazer o estudo petrológico e geoquímico das rochas vulcânicas dos arquipélagos da Madeira, Selvagens e das ilhas de S. Tomé e do Príncipe. Do mesmo modo se tem realizado investigação geotérmica, quer no domínio das altas entalpias (nos Açores), quer no das baixas entalpias (no continente).

Os estudos realizados sobre as lavas madeirenses e das ilhas do Golfo da Guiné têm originado várias notas científicas apresentadas nas diversas Semanas de Geoquímica que se têm realizado entre nós. Sobre o arquipélago das Selvagens, um docente do LAMPIST ultima o seu trabalho de tese de doutoramento. A colaboração com o Instituto de Geociências dos Açores, primeiro, e depois com o Laboratório de Geociências e Tecnologia dos Açores, deu origem a vários estudos petrográficos, mineralógicos e geoquímicos relacionados com o Projecto Geotérmico dos Açores. Ainda no domínio da geotermia têm-se publicado notas sobre as potencialidades geotérmicas no domínio das baixas entalpias no continente. No recente Seminário sobre Tecnologias das Novas Energias (1982) realizado no âmbito do Estudo Tecnológico da Indústria Portuguesa foi apresentado e discutido o relatório "Energia Geotérmica" da autoria de um investigador do CEPGUTL. Do mesmo modo foi o CEPGUTL, pelos seus investigadores, chamado a colaborar no Plano Energético Nacional (PEN), e no Grupo de Trabalho sobre I D&D sobre Energia. Aí foi dada particular atenção à participação da Energia Geotérmica.

Ainda no campo da colaboração com entidades exteriores ao LAMPIST/CEPGUTL deve mencionar-se a colaboração com os Serviços Geológicos de Portugal (ilha da Madeira, petrologia da folha de Loures), com a JICU/IICT (geoquímica das ilhas de S. Tomé e Príncipe), Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (Salvador) em cursos de pós-graduação sobre geoquímica de vulcanitos, com a Ecole des Mines de Paris (petrologia da ilha da Madeira), com a Université de Paris-Sud (Dep. de Petrografia), nos estudos de rochas de S. Miguel (Açores), com a B.R.G.M. em especial com o Prof. H. de la Roche sobre cálculo geoquímico. No domínio das novas energias e da conservação da energia, investigadores do LAMPIST/CEPGUTL não só têm colaborado estreitamente em acções com o LGT dos Açores, como da Ordem dos Engenheiros, como ainda em projectos realizados pela JNICT e muito especialmente em recente "Workshop" com apoio da U.S. National Academy of Sciendes levado a cabo por aquela Junta. Há ainda ligação institucional com a International Association of Volcanology and Chemistry of the Earth's Interior.

No que concerne à segunda linha de investigação — alteração e alterabilidade de rochas, suas incidências na geotecnia — há bastante trabalho realizado. Este divide-se em trabalho experimental e em estudos de campo com apoio laboratorial. Do primeiro tipo de investigação resultou um lote de publicações em boa parte feitas em revistas internacionais da especialidade (Engineering Geology e Bulletim da IAEG) ou apresentados nos Congressos Internacionais da Sociedade Internacional de Mecânica das Rochas e da IAEG. Fundamentalmente tem-se procurado estudar o mecanismo da alteração e da alterabilidade de rochas (endógenas e exógenas), definindo-se índices de alterabilidade. Acresce que se tem procurado a aplicação da investigação experimental laboratorial quer a problemas geotécnicos específicos, quer ao comportamento de rochas ornamentais, quer ainda no acompanhamento da análise dos fenómenos de degradação de rochas empregues em monumentos (Sé Velha de Coimbra e Mosteiro da Batalha).

Há um docente trabalhando sobre a geoquímica da alteração dos perfis geológicos dos principais tipos litológicos da Serra de Sintra e outro dedicando-se ao estudo da alterabilidade dos calcários cristalinos da região de Borba-Estremoz-Vila Viçosa. Espera-se que ambos os trabalhos conduzam a teses de doutoramento.

A colaboração com entidades exteriores ao IST no domínio desta linha de investigação tem sido estreita com a Direcção-Geral dos Edifícios e Monumentos Nacionais e com várias empresas exploradoras de mármores. Inclusivamente tem-se colaborado com a associação de industriais do ramo da exploração de pedras ornamentais (mármores e granitos) — ASSIMAGRA. No âmbito do Grupo de Trabalho Português de Conservação de Pedras em Edifícios a colaboração tem sido intensa. A nível internacional tem-se colaborado com o Comité Petrographie do ICOMOS (UNESCO).

Para além dos trabalhos inerentes às linhas de investigação referidas colabora o LAMPIST/CEPGUTL em acções de serviços à comunidade (Petrografia, análises mineralógicas pelos raios-X, ATD, ATP, IV, preparação de amostras e minerografia de minerais opacos). Tem facultado estágios a investigadores de outros departamentos (Laboratório de Geociências dos Açores, LNETI, Serviço de Estudos do Ambiente, IPT de S. Paulo, Brasil, Instituto de Geociências da U.F. Bahia, Salvador, Instituto de Geociências da U.F. do Rio de Janeiro).

Dispõe o LAMPIST/CEPGUTL de uma razoável biblioteca provida com os principais livros e revistas do domínio da mineralogia, petrologia, e geoquímica. Esta biblioteca é complementada pela do Laboratório de Geologia nos campos da geologia, jazigos minerais e geologia aplicada.

Deve referir-se ainda a existência do Museu Bensaúde. Trata-se de um museu de mineralogia e petrologia especialmente portuguesas. A quantidade e a qualidade das espécies minerais e das amostras de rochas existentes é importante e tem possibilitado, desde a sua criação, estudos publicados relevantes.

O pessoal científico trabalhando no CEPGUTL/ / LAMPIST é de 10 investigadores, 6 técnicos de investigação, preparadores e auxiliares de laboratório.

O Laboratório de Geologia tem estado essencialmente vocacionado para o ensino. No entanto, o seu corpo docente tem desenvolvido sempre actividades investigadoras embora não ligado a qualquer centro de investigação.

Só para citar estudos recentes, assinala-se:

— Investigação paleontológica (faunas paleozóicas).
— Investigação geofísica (métodos geoeléctricos). Já deu lugar a uma dissertação para doutoramento.
— Investigação geohidrológica (sistemas fracturados). Está em preparação uma dissertação para doutoramento.
— Investigação metalogenética (jazigos minerais metálicos).

Toda esta investigação tem dado lugar a publicações.

As nove disciplinas a cargo do Grupo de Exploração, cobrindo assuntos de Geomecânica, de Exploração de Minas e de Máquinas (especialmente mineiras), não obstante o seu carácter essencialmente formativo, estão dirigidas para as aplicações em trabalhos de campo e na indústria, a uma escala muito diferente da correspondente a uma investigação de

índole tecnológica que possa ser desenvolvida facilmente na Escola. As características próprias daquelas matérias têm dificultado até a aquisição do equipamento laboratorial desejável, cujo elevadíssimo custo não se ajusta à satisfação de necessidades essencialmente pedagógicas; por esta razão, as aulas práticas laboratoriais de Geomecânica têm sido dadas no Laboratório Nacional de Engenharia Civil, beneficiando de Convénio com aquela instituição.

O exposto não significa que, sempre que possível, o pessoal docente ligado ao Grupo de Exploração não exerça actividade de investigação, quer em colaboração com o Laboratório de Mineralogia e Petrologia do IST quer com outros organismos oficiais, tais como o Laboratório Nacional de Engenharia Civil e o Serviço de Fomento Mineiro. Dessa actividade são testemunhos numerosos relatórios referentes a trabalhos específicos e um número também já elevado de publicações em Portugal e no estrangeiro, com ênfase para as comunicações apresentadas em reuniões científicas internacionais.

No Laboratório de Mineralurgia e Planeamento Mineiro cursam-se disciplinas ao nível do 4.º e 5.º anos dos cursos de Engenharia de Minas e Metalurgia nas áreas da Mineralurgia e Planeamento Mineiro.

As disciplinas de Mineralurgia têm forte componente laboratorial. As de Planeamento Mineiro recorrem intensamente a cálculo computorizado.

No ano escolar de 1982/83 iniciou-se no LMPMIST o Primeiro Curso de Mestrado em Mineralurgia e Planeamento Mineiro, no qual se contou e conta com colaboração de docentes da Universidade de Leeds, do Laboratório de Mineralogia e Petrologia do IST, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e de especialistas diversos.

Espera-se que os alunos que frequentam este curso de mestrado venham a apresentar as dissertações no ano escolar de 1984/85.

No ano escolar de 1981/82 o Laboratório de Mineralurgia e Planeamento Mineiro ministrou curso de técnicas laboratoriais a funcionários da Direcção Nacional de Geologia da R.P. de Moçambique.

Quer na área da Mineralurgia, quer na do Planeamento Mineiro, o Laboratório tem dado colaboração a projectos mineiros nacionais. A contribuição prestada cobre principalmente domínios de conhecimento específicos não disponíveis noutras instituições estatais ou privadas do País.

Junto do Laboratório de Mineralurgia e Planeamento Mineiro funciona o Centro de Valorização de Recursos Minerais (CVRM) do INIC.

Duas linhas de investigação do CVRM desenvolvem-se no Laboratório de Mineralurgia e Planeamento Mineiro:

Linha 1 — Mineralurgia
Linha 2 — Planeamento Mineiro

Na linha 1 tem sido dado realce à modelagem de processos mineralúrgicos, tema central de dissertação para doutoramento e, bem assim, à sua automação. Este último tema tem sido trabalhado por bolseiro do CVRM no estrangeiro.

Na Linha 2 desenvolveu-se ultimamente o Projecto SAVARN subsidiado parcialmente pela JNICT e em conexão com a Universidade de Leeds.

Consequentemente criou-se um sistema integrado de programas que permite o tratamento informático dos dados resultantes de campanhas de prospecção de recursos minerais (ou mesmo de outros recursos naturais) com vista à sua avaliação e valorização.

Recentemente doutoraram-se dois docentes do LMPMIST na área do Planeamento Mineiro em conexão com a actividade desenvolvida pelo citado projecto.

Foi também possível instalar meios informáticos no LMPMIST que permitem o adequado tratamento de problemas do Planeamento Mineiro e está proposto novo projecto onde se pretende desenvolver a informática da simulação de processos mineralúrgicos e sua automação.

Outro docente prepara o seu doutoramento apoiado na investigação desenvolvida na Linha 2, no âmbito da Análise de Dados.

O CVRM tem facultado numerosos contactos com centros de investigação e universidades estrangeiras. A contribuição dos docentes do LMPMIST em congressos e reuniões similares e em revistas de especialidade, quer nacionais, quer estrangeiras, tem sido muito satisfatório nos últimos dez anos.

V

Os docentes do Curso de Minas, de todos os escalões, têm colaborado intensamente com a Indústria, com Departamentos de Investigação Aplicada da Administração pública, com a Ordem dos Engenheiros, etc.. Acresce que participam nas mais variadas reuniões técnico-científicas nacionais ou internacionais como seminários, congressos, cursos avançados, etc..

Merece menção especial a colaboração estreita com as principais companhias mineiras, inclusivamente realizando os mais variados tipos de trabalhos, desde o estudo mineropetrográfico de sondagens até à participação no planeamento de métodos de lavra e ensaios semi-industriais em lavaria-piloto.

A colaboração com laboratórios nacionais como o LNEC (no campo da geomecânica), o LNETI (no domínio da mineralurgia e da energia) e com o Insti-

tuto de Investigação Científica Tropical (IICT / JICU) tem sido relevante.

Em relação à Ordem dos Engenheiros, a Especialidade de Engenharia de Minas é fortemente suportada pela actividade dos docentes do IST. Inclusivamente a organização anual dos Encontros Nacionais de Engenharia de Minas (de que se avizinha a realização do 4.°, conta sempre com o impulso decisivo dos docentes e antigos alunos do Curso de Minas do IST que confraternizam com os colegas provenientes de outras escolas superiores de engenharia. Em outras manifestações orientadas pela Ordem dos Engenheiros se tem notado a participação efectiva da nossa Escola em geral e dos docentes de Minas em especial (Jornadas de reflexão sobre o Plano Energético Nacional, Jornadas de engenharia dos países lusófonos, em organização, Congressos da Ordem, etc.).

Acresce que os docentes de minas têm sido chamados a dar colaboração especializada, técnico-científica, a vários Conselhos Superiores e Consultivos. Assim têm assento no Conselho Superior de Engenharia e Tecnologia Industrial, no Conselho Superior de Minas, no Conselho Superior de Obras Públicas, no Conselho Científico do Instituto Nacional de Investigação Científica, etc.

Na nossa Escola e nos vários Laboratórios do Curso de Minas se têm realizado algumas manifestações científicas de que se referem apenas a 1.ª Semana de Geoquímica promovida pelo LAMPIST em 1977 e que representou o lançamento destas reuniões no país. O MPMIST promoveu o 1.° Seminário de Geoestatística em 1978 consistindo também um marco indelével na investigação geomatemática no país.

Nas suas relações com laboratórios congéneres estrangeiros tem havido amplo intercâmbio de investigadores. São de realçar as relações com as Universidades brasileiras (UF Bahia, Rio de Janeiro e U. de S. Paulo e ainda com o IPT de S. Paulo), com as Universidades de Luanda e Eduardo Mondlane (Maputo), e com universidades e demais departamentos europeus e norte-americanos (École des Mines de Paris, Bureau de Recherche Géologique et Minières, Universidade de Minesota, Cambridge, Leeds, Libre de Bruxelles, de Pisa.

VI

Procurando dar uma visão prospectiva de domínios dos recursos naturais minerais e energéticos no país que parecem promissores para actividades de ID&D, apresenta-se a seguinte lista genérica:

I) Cartografia geo-mineira e prospecção geoquímica e geofísica.
II) Cartografia geotécnica e análise geomecânica das fundações de grandes obras de arte e de zonas a urbanizar, de parques industriais, etc..
III) Cartografia geohidrológica de áreas sensíveis do país. Avaliação da capacidade dos recursos geohidrológicos e sua exploração racional para fins múltiplos.
IV) Metalogenia do cobre, volfrâmio e estanho.
V) Geomecânica aplicada à lavra mineira e tecnologia de sondagens profundas.
VI) Exploração racional de rochas, quer como materiais de construção, quer como matérias-primas (areias, argilas, diatomitos) quer como rochas ornamentais.
VII) Emprego racional e conservação de pedras em infra-estruturas (portos, vias de comunicação, etc.) e em edifícios e monumentos. Alteração e alterabilidade de rochas.
VIII) Planeamento mineiro (v.g. grandes projectos como o do ferro, do carvão, das pirites, etc.).
IX) Tratamento mineralúrgico.

Agradecimento

O Autor agradece aos Profs. Décio Thadeu, Fernando de Mello Mendes e J. Quintino Rogado os elementos facultados sobre os Laboratórios, Grupos de disciplinas e Centros de investigação que dirigem, bem como a leitura crítica do manuscrito.

LIVRARIA AEIST

edições técnica

MAPAS DE MECANISMOS COMPETITIVOS DE RESPOSTA DUM SISTEMA

M. AMARAL FORTES Departamento de Metalurgia, Instituto Superior Técnico./
Centro de Mecânica e Materiais da U.T.L. (CEMUL)

RESUMO

Descrevem-se sumariamente os mapas de mecanismos já utilizados em Ciência dos Materiais e indicam-se as suas vantagens. Estes mapas são de aplicabilidade mais geral; discutem-se as situações em que podem ser construídos e faz-se a sua classificação consoante a natureza das variáveis que intervêm. Finalmente, dão-se exemplos de mapas de mecanismos que poderiam ser elaborados para descrever fenómenos e processos fora da Ciência dos Materiais.

ABSTRACT

Mechanism maps in use in Materials Science are described and their advantages are outlined. Maps of this type are of general applicability; we discuss the situations in which they can be constructed and the various categories in which they may fall. Various examples of maps outside Material Science are presented.

1. MAPAS DE MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO

Em 1972 foi publicado na revista Acta Metallurgica um artigo de M.F. Ashby (Engineering Department, Universidade de Cambridge) com o título "A first report on deformation mechanism maps" (1). Nele se apresentava um método extremamente simples e inovalor de descrição dum fenómeno muito complexo — a deformação plástica de sólidos. A complexidade da deformação dos metais, dos cerâmicos e vidros e dos polímeros, resulta da grande variedade de mecanismos que contribuem para a deformação e da dificuldade em definir a relevância relativa desses mecanismos. Por exemplo, no caso dos materiais metálicos e cerâmicos, policristalinos (englobando os aços e as ligas de alumínio, o gelo e os óxidos metálicos refractários), é possível identificar cerca de dez mecanismos de deformação, os quais têm a ver com o tipo de defeitos móveis responsáveis pela deformação (deslocações, defeitos pontuais) e com a forma como eles se movem sob a acção de tensões aplicadas (por onde se movem e quais os obstáculos com que deparam). Conforme o valor da temperatura, T, e da tensão aplicada, σ (tracção duma barra cilíndrica, por exemplo) assim prepondera um ou outro mecanismo.

Os mapas de mecanismos de deformação são gráficos, com eixos (T, σ), onde estão assinaladas as regiões em que cada mecanismo é dominante. Os mapas contêm também informação sobre a velocidade de extensão, $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$ (em que ϵ é a extensão, ou alon-gamento por unidade de comprimento) em função de σ, T. Esta informação é dada sob a forma duma

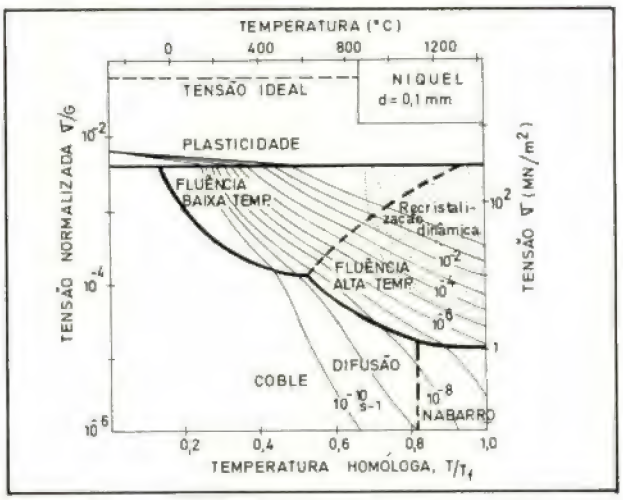


FIGURA 1 — Mapa de deformação com eixos tensão, σ, e temperatura, T, para o níquel de tamanho de grão d = 0,1 mm. As linhas grossas marcam as fronteiras das regiões em que predomina cada um dos mecanismos indicados. As linhas finas são linhas de velocidade de extensão ($\dot{\epsilon}$) constante. G é o módulo de rigidez e T_f a temperatura absoluta de fusão.

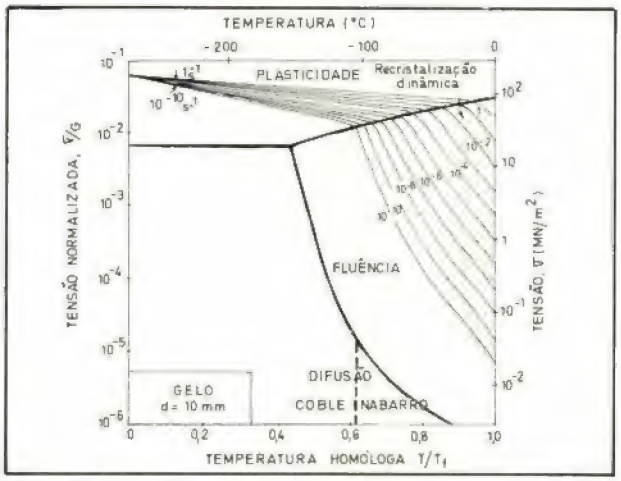


FIGURA 2 — Mapa de deformação σ — T para o gelo de tamanho de grão d = 10 mm. Ver legenda da Fig. 1.

Original recebido para publicação em 3/11/83

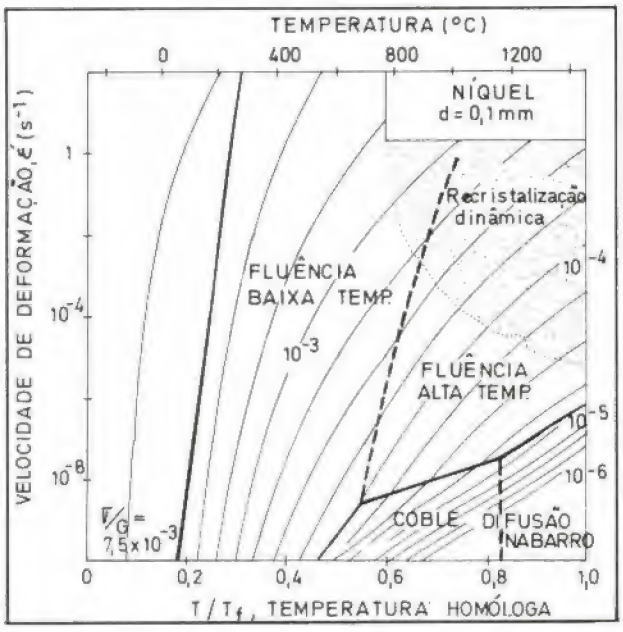


FIGURA 3 — Mapa de deformação com eixos $\dot{\epsilon}$ — T para o níquel de tamanho de grão d = 0,1 mm. As linhas finas são linhas de tensão normalizada (σ/G) constante. Comparar com o mapa da Fig. 1.

família de curvas $\dot{\epsilon}$ = constante traçadas no mapa. Nas Figs. 1 e 2 dão-se exemplos de mapas de deformação, respectivamente para o níquel e para o gelo (2). Apenas um exemplo: a 400° C e sob uma tensão de 10^2 MN / m^2 o níquel deforma-se com uma velocidade $\dot{\epsilon} \simeq 10^{-5}\ s^{-1}$ e o mecanismo preponderante de deformação é a fluência de baixa temperatura, envolvendo o deslizamento e trepa de deslocações.

Quaisquer duas das três variáveis independentes σ, T, $\dot{\epsilon}$, podem ser usadas para eixos do mapa. O mapa da Fig. 3 contém a mesma informação que o da Fig. 1, mas as coordenadas do mapa são agora $\dot{\epsilon}$, T. Na maior parte dos mapas de deformação, usa-se σ, T como coordenadas.

São várias as vantagens destes mapas, autênticos catálogos do comportamento mecânico dos materiais. Para além da informação que contêm, uma das principais vantagens é, sem dúvida, o seu valor didáctico. Com eles torna-se simples compreender a competição entre os diversos mecanismos de resposta dum material a esforços aplicados.

A construção de um mapa de deformação para um dado material não é, no entanto, fácil. São necessários os seguintes passos:

1 — Identificar os diversos mecanismos de deformação.

2 — Obter, quer por via teórica quer empiricamente, as equações que descrevem o contributo de cada mecanismo para a deformação. Estas equações relacionam a velocidade de extensão $\dot{\epsilon}$ com a tensão aplicada σ e a temperatura T, e fazem intervir variáveis definidoras do estado "mecânico" do material (p. ex. a densidade dos defeitos responsáveis pela deformação e a densidade de obstáculos ao seu movimento) e ainda diversas propriedades do material, como módulos de elasticidade, coeficientes de difusão, etc. Este é o passo difícil.

3 — Uma vez de posse das equações descritivas de cada mecanismo, "basta" calcular a velocidade de extensão $\dot{\epsilon}$ para cada um deles e ver, para cada σ, T, qual é o mecanismo mais rápido. É esse o mecanismo dominante e, em primeira aproximação, o valor observado para $\dot{\epsilon}$ é o valor devido a esse mecanismo.

É preciso ainda fazer algumas hipóteses simplificativas para poder chegar ao fim. A principal é a que consiste em admitir que o estado mecânico do material não se altera por deformação ou, o que é menos restrictivo, que em cada regime se atinge um estado estacionário. A inclusão de variações de estado mecânico e de transientes pré-estacionários complica a elaboração dos mapas e obriga a introduzir outras variáveis (2); de resto faltam, em regra, as equações descritivas dessas situações.

O êxito dos mapas de deformação tem sido muito grande. Até agora foram publicados mapas para cerca de 50 materiais metálicos e cerâmicos. O mais recente é o mapa de deformação do cobalto (3). Uma excelente compilação destes mapas apareceu em 1983 (ref. 2).

2. OUTROS MAPAS EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Como é natural, tendo em vista o êxito dos mapas de deformação, os mapas de mecanismos alastraram a outros sectores da Ciência dos Materiais com o intuito de descrever outros fenómenos complexos em que intervêm diversos mecanismos. Foram propostos e elaborados mapas de sinterização (4,5) e mapas de fractura (6). Em ambos os casos os mapas mostram os domínios das variáveis em que prevalece este ou aquele mecanismo e dão informação sobre a cinética global desses fenómenos.

Nos mapas de sinterização (Fig. 4) as variáveis são a densidade e a temperatura. A cinética é indicada por linhas Δt =constante, sendo Δt o tempo requerido para se atingir uma determinada densidade a uma determinada temperatura, a partir dum estado em que não ocorreu ainda sinterização do pó. Repare-se que uma das variáveis (a densidade) é uma propriedade do sistema e não uma variável que se possa "controlar exteriormente".

Os mapas de fractura deparam com diversas dificuldades, que vão desde a dificuldade de escolha das variáveis e com a dificuldade de individualização dos mecanismos e passam pela falta de equações adequadas a cada mecanismo. Estas dificuldades estão obviamente relacionadas com a nossa deficiente compreensão do fenómeno da fractura. A elaboração de mapas para um dado fenómeno põe a nu as limitações do conhecimento sobre esse fenómeno — outra vantagem dos mapas.

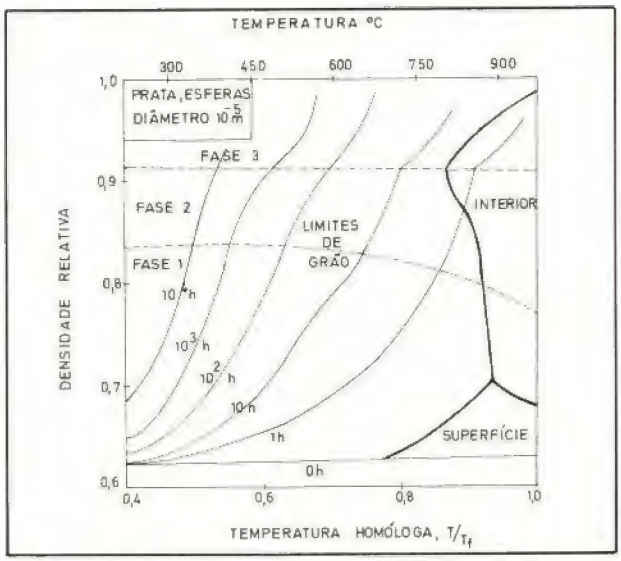


FIGURA 4 — Mapa de sinterização de partículas esféricas de prata de 10^{-5} m de diâmetro. As coordenadas são a densidade relativa do pó, δ/δ_0, e a temperatura. As linhas mais grossas delimitam as regiões em que cada mecanismo de difusão (pelo interior das partículas, etc.) é preponderante na densificação. As linhas tracejadas marcam diversas fases durante a sinterização. Por exemplo, na fase 1, as partículas são ainda identificáveis e na fase 3 os poros estão isolados. Estão traçadas também linhas $\Delta t =$ constante (ver texto).

Nas secções seguintes procuraremos definir as regras e os requisitos que estão por detrás da elaboração de mapas do tipo dos que foram descritos anteriormente. É evidente que a sua aplicabilidade não se restringe à Ciência dos Materiais e procuraremos dar exemplos em outros domínios, de situações e fenómenos susceptíveis de representação em mapas. Gostaríamos muito de ter conhecimento de outros exemplos, provavelmente melhores, que porventura ocorram aos leitores deste artigo. De resto, o autor não põe de lado a hipótese de mapas deste tipo serem já usados em outros domínios para além da Ciência dos Materiais.

3. REGRAS E REQUISITOS PARA ELABORAÇÃO DE MAPAS

Em termos gerais, a construção de um mapa de mecanismos é, em princípio, possível (e será portanto desejável) em todas as situações em que haja vários mecanismos alternativos ou paralelos conducentes ao mesmo resultado.

Tentemos agora precisar os termos deste enunciado, inspirando-nos nos mapas descritos nas secções anteriores. Em todos os casos, há um **sistema** físico, **macroscópio,** que evolui sob a acção de um ou mais **estímulos.** Um estímulo pode traduzir um modo de interacção do sistema com o exterior (p. ex. campos aplicados) ou um mero desvio duma variável de estado do sistema (p. ex. a temperatura) em relação ao valor inicial de equilíbrio. Os estímulos podem ter diversos níveis de intensidade. Em consequência dos estímulos verifica-se um "acontecimento" no sistema, a que chamaremos **resposta** do sistema. A resposta pode ter vários níveis de intensidade ou vários níveis de rapidez (medida por ex. pelo tempo ao fim do qual ocorre um acontecimento singular). Finalmente admitiremos que a evolução do sistema, e portanto a resposta, pode ocorrer por diversos processos ou **mecanismos** (envolvendo os átomos, moléculas, iões, electrões, etc. do sistema) que têm por palco o sistema. Estes mecanismos podem ser de duas categorias: a) **alternativos** — só um ocorre em cada regime; b) **paralelos** — podem ocorrer simultaneamente mas a cinética de cada um deles é independente da existência dos outros. Uma mistura de dois mecanismos A e B (por exemplo, A e B em série) deve portanto ser considerada como um mecanismo adicional, C. A **temperatura** tem o carácter de um estímulo, alterando a cinética dos diversos mecanismos, mas convém considerá-la explicitamente.

Há vantagem em distinguir dois casos no que diz respeito à evolução do sistema sob a acção dos estímulos e à forma como se quantifica a resposta:

1 — O sistema evolui e a resposta é caracterizada pelo tempo para atingir um valor especificado duma propriedade; ou ainda pelo tempo que decorre até que se verifique um acontecimento singular ou que se atinja um estado de equilíbrio.

2 — Como caso especial do anterior, o sistema poderá atingir sob a acção dos estímulos um valor estacionário duma propriedade, valor esse que pode ser utilizado para medir a resposta.

Poder-se-ia ainda admitir que a resposta assume aspectos qualitativamente diferentes, conforme o mecanismo preponderante (ver exemplo na secção 6.2).

Finalmente, note-se que o termo "propriedade" deve ser tomado num sentido lato, de modo a incluir a taxa de variação duma propriedade, ou um fluxo, ou qualquer grandeza característica dum estado estacionário ou não.

Como se pretende que os mapas sejam bidimensionais, há que restringir o número de variáveis. Se se pretender representar o efeito de variáveis internas do sistema (p. ex. o tamanho de grão em sólidos policristalinos, no caso da deformação ou fractura) poderá não haver outro remédio senão elaborar mapas para diversos valores dessas variáveis (mapas tridimensionais são de difícil construção e leitura).

Sintetizando: se for E a variável que mede a intensidade do estímulo (consideraremos a existência de apenas um estímulo), T a temperatura, V_α as variáveis de estado com relevância nos diversos mecanismos e P_β os parâmetros característicos do sistema, independentemente do estado em que se encontra (p. ex. a estrutura cristalina dum sólido, energias de activação, etc.), a resposta R^i para cada mecanismo isolado é função de todas estas variáveis:

$$R^i = f_i\ (E, T;\ V_\alpha;\ P_\beta) \qquad [1]$$

Esta função tem de ser obtida para cada mecanismo quer por via teórica quer empiricamente. Neste últi-

mo caso é preciso averiguar se a equação se pode extrapolar para a gama de valores das variáveis em que outros mecanismos predominam. A resposta R^i pode ser um intervalo de tempo $(\Delta t)_r$, ou uma grandeza com o carácter dum fluxo ou de taxa de variação duma característica do sistema $(\frac{dP}{dt})$.

Se se conhecerem as equações do tipo [1] para cada mecanismo é possível calcular, para cada conjunto de valores das variáveis, qual é o mecanismo dominante. Como se supõe que os mecanismos são paralelos, o mecanismo dominante é sempre o mais rápido (menor $(\Delta t)_r$ ou maior valor absoluto de $\frac{dP}{dt}$).

Para construir mapas bidimensionais é preciso seleccionar duas variáveis apenas (além da resposta) e considerar que as restantes se mantêm constantes. Só pode haver portanto um estímulo variável além da temperatura; a terceira variável caracteriza a resposta. Se o único estímulo for a temperatura, a segunda variável será uma das variáveis internas V_α, por exemplo V_1. A consideração dos parâmetros P_β só interessa quando se pretendem comparar classes de sistemas (p.ex., o comportamento de diversos metais).

As situações possíveis caem portanto num dos seguintes tipos.

Tipo I) $R^i = f_i(E, T)$ V_α = constante

em que os eixos no mapa são E e T. É útil traçar no mapa linhas R = const. em que R é a resposta global, observável. Claro que qualquer outro par de variáveis (E, R) ou (R, T) podem ser usadas como coordenadas do mapa.

Tipo II) $R^i = f_i(T, V_1)$ V_α = const; $\alpha > 1$

em que os eixos do mapa são, por exemplo, V_1 e T; é útil traçar no mapa linhas R = const. A variação de V_1 pode ocorrer durante a evolução do sistema, ou pelo simples facto de o seu valor inicial poder ser variado. Se todas as resposta R^i forem proporcionais ao estímulo E, podem fazer-se mapas do tipo II considerando sempre um estímulo unitário.

No caso da resposta poder ser qualitativamente diferente conforme o valor das variáveis, torna-se necessário arranjar um critério que permita definir o nível de resposta, independentemente do tipo de resposta.

Resta a seguinte questão: como se obtem o valor R da resposta global a partir dos valores R^i das respostas correspondentes a cada mecanismo, supondo-o isolado? Se não for conhecida a lei de composição

$$R = f(R^i)$$

pode admitir-se a aditividade das respostas:

$$R = \sum_i R^i$$

ou, no extremo da simplificação, admitir-se que a resposta global tem o valor da resposta correspondente ao mecanismo dominante $(R^i)_d$

$$R = (R^i)_d$$

4. RESPOSTA CONTROLADA POR OBSTÁCULOS

Um caso particular do tratamento anterior que convém ser explicitado, pela frequência com que se depara, é aquele em que a resposta é dificultada por vários **obstáculos** de natureza diferente, em **série.** O poder impeditivo dos obstáculos varia com o estímulo e com a temperatura. É o que acontece com os obstáculos ao movimento de transportadores de carga (dum só tipo): a barreira de energia tem uma altura efectiva que depende do estímulo (um campo eléctrico aplicado) e a passagem da barreira é feita por activação térmica. Para densidades fixas de obstáculos (os V_α da eq. 1), pode traçar-se um mapa em que as coordenadas são E e T e em que se assinalam as regiões em que cada obstáculo é mais "poderoso". Podem traçar-se linhas de velocidade média constante dos transportadores e admitir que há aditividade nos tempos de passagem dos vários tipos de obstáculos.

5. IDENTIFICAÇÃO DOS MAPAS USADOS EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Consideremos, de novo, os mapas referidos nas secções 1 e 2 a fim de exemplificar o formalismo geral desenvolvido na secção 3.

5.1 — Mapas de Mecanismos de Deformação

O estímulo E é a tensão aplicada σ. A resposta é medida pela velocidade de extensão, $\dot{\epsilon}$. As coordenadas do mapa são T, σ e traçam-se linhas $\dot{\epsilon}$ = const. Admite-se que o sistema atinge um estado estacionário em cada regime, variável de regime para regime, em que se mantem constante a densidade de defeitos móveis. Esta hipótese é razoável às temperaturas mais altas. Para menores temperaturas não há estacionaridade e supõe-se que o valor de $\dot{\epsilon}$ é o correspondente à resposta inicial. Estes mapas são do tipo I; o mecanismo dominante é o que origina maior $\dot{\epsilon}$.

O tamanho de grão é um exemplo de variável que

interfere na forma dos mapas e que se supõe ter um valor fixo em cada mapa. Se se quiser usar o tamanho de grão como variável do mapa, há que admitir que a tensão (p.ex.) tem um valor fixo (8). Neste caso o mapa será do tipo II, muito embora se admita que o tamanho do grão não varia com a deformação.

5.2 — Mapas de Fractura

O estímulo pode ser a tensão aplicada (6) ou outra grandeza mais adequada que tenha em conta o tamanho inicial da fissura macroscópica responsável pela fractura, p.ex., o chamado factor intensidade de tensão (7). As outras variáveis são a temperatura e o tempo para fractura ou a velocidade $\frac{da}{dt}$ de aumento de comprimento, a, da fissura. Traçam-se linhas de tempo para fractura constante ou de $\frac{da}{dt}$ constante. Estes mapas são do tipo I: o mecanismo controlador é o que origina menor $(\Delta t)_f$ ou maior $\frac{da}{dt}$.

5.3 — Mapas de Sinterização

Estes mapas exemplificam o tipo II. O estado inicial do pó não sinterizado é um estado de não equilíbrio. A eliminação de porosidade ocorre por vários mecanismos que dependem de T e da densidade δ em cada instante. O mecanismo controlador é o que origina o maior valor de $|\frac{d\delta}{dt}|$ ou seja da taxa de densificação. As variáveis do mapa são δ e T e traçam-se linhas $\frac{d\delta}{dt}$ = const. ou, se se preferir, linhas Δt = const. sendo Δt o tempo necessário para atingir (à temperatura T) a densidade δ a partir do estado inicial não-sinterizado.

6. OUTROS EXEMPLOS DE MAPAS

Nesta secção apresentam-se exemplos de outros fenómenos e processos susceptíveis de representação sob a forma de mapas de mecanismos. Os mapas serão descritos duma forma esquemática sem pretensão de os construir para sistemas reais.

6.1 — Mapas de Mecanismos de Transporte

Suponhamos que há vários tipos de transportadores de carga (ou de calor, ou de matéria). Seja ρ_i a densidade, p_i o valor da carga (ou da propriedade que for transportada) dos transportadores i e M_i a respectiva mobilidade. O estímulo E poderá ser a intensidade dum campo eléctrico (ou um gradiente de temperatura ou de concentração). A corrente I_i transportada pelos transportadores i é definida como a quantidade de propriedade que passa por unidade de tempo numa unidade de área, e é dada por

$$I_i = \rho_i \, p_i \, v_i$$

em que v_i é a velocidade dos transportadores i, relacionada com a mobilidade M_i por

$$v_i = M_i \, (E, T). \, E$$

Em geral M_i é função de E e de T. E em geral ρ_i é função de T podendo igualmente ser função de E. As equações descritivas são do tipo

$$I_i = f_i \, (E, T) \qquad [2]$$

e a resposta global é

$$I = \sum_i I_i$$

Conhecida a forma das eqs. [2] é possível assinalar nos mapas (coordenadas E, T) as regiões onde predomina cada um dos transportadores e traçar linhas I = constante. O mapa é do tipo I.

6.2 — Mapas de Transformação de Fase

Suponhamos que uma fase, estável numa dada gama de temperatura acima de T_e é arrefecida bruscamente até uma temperatura $T < T_e$. Haverá uma transformação de fase, com uma cinética que depende de T e originando novas fases que dependem também de T. O estímulo para a transformação é a variação de energia livre associada a $\Delta T = T_e - T$. Se todas as outras variáveis forem fixadas é possível traçar mapas com coordenadas T (ou ΔT) e t, o tempo para que se transforme uma dada percentagem da fase inicial. As curvas respectivas designam-se por curvas TTT (IT) e são muito usadas para programar os tratamentos térmicos dos aços. Trata-se de um mapa de mecanismos em que a resposta é qualitativamente diferente conforme o valor do estímulo. O nível de resposta pode ser indicado pela percentagem da fase inicial transformada. Estes mapas não são, porém, do tipo dos considerados até agora. Falta uma variável. Uma variável adicional que poderá ser importante considerar é qualquer das seguintes: a) o tamanho de grão da fase inicial, d; b) o valor duma tensão mecânica, σ, aplicada durante a transformação à temperatura T; c) a velocidade de arrefecimento $\frac{dT}{dt}$ desde a temperatura inicial até T. Os mapas con-

terão como variáveis, além de T e t (tempo para que se decomponha uma certa fracção da fase inicial) a terceira variável a), b) ou c). Em cada região indica-se o produto de decomposição da fase inicial.

6.3 — Mapas de Mecanismos duma Reacção Química

Consideremos uma reacção química que conduz à formação de um produto de reacção com um rendimento que é influenciado pela temperatura T e pelo pH do meio (p.ex.). Há vários mecanismos possíveis, envolvendo por exemplo estados intermédios diferentes; cada um deles tem uma cinética que é influenciada por T e pelo pH. O mapa respectivo terá estas coordenadas e indicará os domínios em que ocorre um ou outro dos mecanismos. Podem traçar-se linhas de rendimento constante.

6.4 — Mapas de Mecanismos de Morte

Com este exemplo e com o seguinte pretende-se mostrar a aplicabilidade dos mapas a situações que não envolvem um sistema físico. Suponhamos que há uma população de bactérias num meio à temperatura T e com uma característica química que pode ser variada (p.ex. a concentração, c, duma substância tóxica). As bactérias podem morrer por uma de várias causas (mecanismos). A taxa de mortalidade para cada uma das causas depende de T, c, que serão as variáveis do mapa. Assinalam-se as regiões onde cada causa de morte é preponderante e traçam-se curvas de tempo médio de vida, por exemplo. É um mapa do tipo II.

6.5 — Selecção de Processos

Suponhamos que em vez de mecanismos diferentes há a considerar, mais propriamente, processos diferentes de obter o mesmo objectivo. Como exemplo, consideremos a extracção dum metal a partir de minérios com características diferentes, podendo recorrer-se a vários processos de extracção e purificação.

Pretende-se obter o metal com um grau de pureza global determinado e com um teor duma determinada impureza I não superior a um certo valor. Os minérios de partida têm concentrações diferentes do metal, c_M, e da impureza indesejável, c_I. São estas as variáveis do mapa. O custo (por unidade de metal produzido) de cada processo de extracção é função de c_M e c_I, e haverá vantagem, por razões de preço, em usar um ou outro processo. Esta indicação é dada no mapa onde se podem traçar também linhas de preço unitário do metal extraído pelo processo mais económico.

7. COMENTÁRIOS FINAIS

A possibilidade de construção de "bons" mapas de mecanismos para um dado fenómeno, num dado sistema, implica um conhecimento teórico muito completo do fenómeno e o conhecimento, por via experimental ou teórica, de um certo número de características do sistema que intervêm no fenómeno. A precisão ou qualidade dos mapas é portanto um bom aferidor do estado de conhecimento sobre o fenómeno em causa. Independentemente do seu poder de sistematização e de aferição, os mapas, mesmo que pouco precisos por falta de dados suficientes, têm um valor didáctico notável. A sua aplicabilidade parece ser muito geral, mesmo fora das ciências físicas e da engenharia, como se pretendeu mostrar neste artigo.

REFERÊNCIAS

(1) — M.F. Ashby, Acta Metall. **20**, 887 (1972).

(2) — H.J. Frost and M.F. Ashby, "Deformation Mechanism Maps", Pergamon Press, 1983.

(3) — P.M. Sargent, G. Malakondaiah and M.F. Ashby, Scripta Metall. **17**, 625 (1983).

(4) — M.F. Ashby, Acta Metall. **22**, 275 (1974).

(5) — F.B. Swinkels e M.F. Ashby, Acta Metall. **29**, 259 (1981).

(6) — M.F. Ashby, C. Gandhi and D.M.R. Taplin, Acta Metall. **27**, 699 (1979).

(7) — D.G. Brandon, Scripta Metall. **14**, 555 (1980).

(8) — T.G. Langdon and F.A. Mohamed, Materials Sci. Eng. **32**, 103 (1978).

A EQUAÇÃO RELATIVISTA DO MOVIMENTO DE UMA BARRA NÃO RÍGIDA

A. BROTAS E J.C. FERNANDES

Instituto Superior Técnico Universidade Técnica de Lisboa

RESUMO:

As fórmulas da elasticidade relativista dos sólidos não rígidos apresentadas num anterior artigo (Técnica n.º 461) são utilizadas no estabelecimento da equação do movimento de uma barra. A passagem ao limite $c \to \infty$ conduz à equação clássica.

É comentada a quase total ausência de equações do movimento dos sólidos deformáveis nos livros de Relatividade.

SUMMARY:

The formulae of relativistic elasticity of non-rigid presented in a previous paper (Técnica n.º 461) are here used to derive the movement equation of a non-rigid bar. When the limit $c \to \infty$ is taken the classical equation in obtained.

We comment on the almost omission in relativity books of equations dealing with the movement of deformable solids.

Embora seja de registar o aparecimento logo em 1911 de um importante artigo sobre a Elasticidade Relativista [1], esta matéria foi, sem dúvida, nos 70 anos que se seguiram, o capítulo pobre dos estudos relativistas.

A ausência de problemas científicos ou técnicos que se imediato exigissem a consideração de corpos sólidos relativistas (entenda-se modelos relativistas de corpos sólidos) e dificuldades conceptuais relacionadas com estes corpos (que muito autores consideram inultrapassáveis no campo da Relatividade Restrita) fizeram com que a elasticidade dos sólidos fosse esquecida (ostensivamente ignorada) na quase totalidade dos livros e tratados de Relatividade.

Surgiram, porém, nos últimos anos, indícios de uma mudança nesta atitude generalizada de voltar as costas aos corpos sólidos.

Há, em particular, a assinalar a publicação, em 1978, de dois livros relacionados com o assunto: "Relativistic Theories of Materials" de Aldo Bressan [2] e "Special Relativity" de W.G. Dixon [3].

O livro de Bressan (que nos chegou às mãos há cerca de dois meses) é, segundo cremos, o primeiro e possivelmente até hoje único livro de Relatividade integralmente dedicado ao estudo dos meios contínuos "materiais" (1) sem exclusão dos sólidos (2).

Original recebido para publicação em 13/1/81

No livro de Dixon (em que os corpos sólidos ainda quase não aparecem) há a opção de tratar os problemas dos meios contínuos só no âmbito da Relatividade Restrita, evitando a fuga para diante da ida para a Relatividade Generalizada, característica de tantos textos relativistas, que, a nosso ver, (neste caso) só complica os textos e nos afasta do problema de fundo.

A procura de convenientes relações constitutivas que permitam determinar no referencial próprio as componentes do tensor impulsão-energia $T^{\alpha\beta}$ dos meios contínuos considerados é, com efeito, a questão central no estudo dos meios contínuos "materiais". Conhecido este tensor, as equações de conservação:

$$1) \qquad \Delta_\beta T^{\alpha\beta} = 0$$

permitem, em princípio, determinar todo o evoluir dos corpos estudados (e do próprio espaço-tempo no caso do problema estar a ser abordado no âmbito da R.G., havendo, neste caso, naturalmente, que utilizar as equações de Einstein que incluem 1).

Em ambos os livros indicados, os autores procuram estabelecer estas relações constitutivas estudando, principalmente Bressan, diferentes casos que incluem a transmissão do calor. Situam. muito justamente, o problema no âmbito da Termodinâmica, e tiram do Segundo Princípio uma série de relações que condicionam as relações constitutivas admissíveis.

Com surpresa nossa, porém, não encontramos nestes livros, em que há exaustivas referências bibliográficas, qualquer referência às leis elásticas dos corpos rígidos válidas no caso adiabático, descobertas por processos extremamente simples pela primeira vez por Mc Crea (1952) [4,5], apresentadas num anterior artigo da Técnica [6] e que, sem dúvida, são uma primeiro exemplo preciso de relações constitutivas relativistas (3).

São equações como as equações de Mc Crea que, em conjunto com as equações de conservação 1, permitem escrever as equações do movimento de um corpo sólido, como é o caso, por exemplo, da equação da vibração de uma barra rígida, não homogénea apresentada em [6].

Não há nos livros citados sombra de uma equação do mesmo tipo, porque nunca é apresentado nenhum exemplo preciso de relação constitutiva que traduza a elasticidade dos sólidos (4).

E se pode ser feito o comentário das equações de

Mc Crea dizerem respeito a um caso limite teórico, sem possibilidades de correspondência real, as fórmulas elásticas dos sólidos não rígidos, por nós apresentadas em [7], são bem as relações constitutivas relativistas correspondentes à vulgaríssima lei de Hooke da Elasticidade Clássica.

Vamos, nesta nota, usar estas fórmulas para estabelecer as equações do movimento de uma barra não rígida. A concordância, na passagem ao limite $c \to \infty$, da equação obtida com as equações da Física Clássica, atesta, a nosso ver, em favor da solidez e coerência das fórmulas e do método usado.

Sendo (x^i, t) as coordenadas euclideanas e temporal de um referencial S, o movimento de uma barra homogénea com uma lei elástica linear (lei de Hooke) verifica em Física Clássica a equação:

$$2) \qquad \frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x}^2} - \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = 0 \qquad ; V = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

($x = x^1$, e $\bar{x}$ coordenada de Lagrange "fixa" à barra), invariante numa transformação de Galileu.

Em Relatividade, o movimento de uma barra homogénea rígida (não no sentido de indeformável mas no de mais rígida possível) verificada a equação:

$$3) \qquad \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = 0$$

invariante numa transformação de Lorentz. (Ver, por exemplo [6]).

A passagem de uma equação à outra não se faz pela simples passagem ao limite $V \to c$, porque a derivada $\frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x}^2}$ dá uma "volta" para $\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial x^2}$ e passamos a ter $\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2}$ onde anteriormente tínhamos $\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}$.

Embora encoberta, a concordância entre a equação relativista e as equações clássicas é, no entanto, perfeita.

Ao corpo rígido relativista que verifica 3 corresponde em F.C. o corpo rígido-indeformável que verifica 2 com $V = \infty$.

Para estabelecer a relação entre a equação relativista e as equações clássicas, há, pois, que escrever em primeiro lugar as equações relativistas dos corpos não rígidos.

Utilizemos as fórmulas apresentadas em [7]:

$$4) \qquad \rho_o = \rho^o_o \, \frac{\sqrt{1 - F^2 + F^2 s^2} - F^2 s}{(1 - F^2)\, s}$$

e

$$5) \qquad p = p_o = \rho^o_o c^2 \, \frac{F^2}{1 - F^2}\left[1 - \frac{s}{\sqrt{1 - F^2 + F^2 s^2}}\right]$$

(ρ_o e ρ^o_o, densidade da barra, deformada e não deformada, no referencial próprio; s, relação entre os comprimentos de um elemento da barra, deformado e quando não deformado; F, coeficiente característico do material, $0 < F \leqslant 1$) que, no caso limite de $F = 1$, nos dão as fórmulas de Mc Crea da elasticidade relativista (a uma dimensão) dos corpos rígidos:

$$6) \qquad \rho_o = \frac{\rho^o_o}{2}\left(1 + \frac{1}{s^2}\right)$$

e

$$7) \qquad p = p_o = \frac{\rho^o_o c^2}{2}\left(\frac{1}{s^2} - 1\right)$$

Numa barra com o movimento em S dado por $\bar{x} = \bar{x}(x, t)$, ou pela equação inversa $x = x(\bar{x}, t)$, temos:

$$8) \qquad v = \frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{\frac{\partial \bar{x}}{\partial t}}{\frac{\partial \bar{x}}{\partial x}}$$

e

$$9) \qquad s = \frac{\frac{\partial x}{\partial \bar{x}}}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial t}\right)^2}} \quad ; \beta = \frac{v}{c}.$$

As componentes $T^{\alpha_o \beta_o}$ do tensor impulsão-energia no referencial próprio local S_o (que se desloca em relação a S com a velocidade v dada por 8) são:

$$10) \qquad T^{\alpha_o \beta_o} = \begin{vmatrix} p_o & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho_o c^2 \end{vmatrix}$$

Passando para as componentes do mesmo tensor em S obtemos:

$$11) \qquad T^{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \frac{p_o + \beta^2 \rho_o c^2}{1 - \beta^2} & 0 & 0 & -\frac{p_o + \rho_o c^2 \beta}{1 - \beta^2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{p_o + \rho_o c^2}{1 - \beta^2}\beta & 0 & 0 & \frac{\rho_o c^2 - \beta^2 p_o}{1 - \beta^2} \end{vmatrix}$$

Das equações de conservação 1 interessam-nos:

$$12) \qquad \partial_\alpha T^{1\alpha} = 0 \quad \text{e} \quad \partial_\alpha T^{4\alpha} = 0$$

que nos dão, respectivamente:

$$\text{I} - \quad \partial_x \left(\frac{p_o + \beta^2 \rho_o c^2}{1 - \beta^2} \right) + \frac{1}{c} \partial_t \left(\frac{p_o + \rho_o c^2}{1 - \beta^2} \beta \right) = 0$$

13)

$$\text{II} - \quad \partial_x \left(\frac{p_o + \rho_o c^2}{1 - \beta^2} \beta \right) + \frac{1}{c} \partial_t \left(\frac{\rho_o c^2 + \beta^2 p_o}{1 - \beta^2} \right) = 0$$

Feitas as substituições 4,5 e 9 e desenvolvidos os cálculos (tendo em conta que β é variável por o referencial S_o ser diferente de ponto para ponto e de instante para instante) as duas equações conduzem-nos à equação do movimento:

14)
$$\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} + \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c^2 F^2} \right) \left[\left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial t} \right)^2 \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} - 2 \frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \frac{\partial \bar{x}}{\partial t} \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial x \, \partial t} \right] = 0$$

Chegamos assim por duas vias, a partir da conservação da quantidade de movimento (equação I) e a partir da conservação da energia (equação II), à equação do movimento de uma barra em coordenadas de Euler.

Fazendo em 14 $F = 1$ (caso limite do corpo rígido) obtemos 3.

Para fazer a comparação com as equações da Física Clássica convem-nos passar para uma representação em coordenadas de Lagrange: $x = x(x, t)$.

O cálculo diferencial fornece-nos as fórmulas:

15)
$$\frac{\partial^2 x}{\partial x^2} = - \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}} \right)^3} \frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x}^2}$$

$$\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial x \, \partial t} = - \frac{\partial^2 x}{\partial x \, \partial t} \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \right)^3 \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x}^2}$$

$$\frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = - \frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial t} \right)^2 \frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x}^2} + 2 \frac{\partial x}{\partial t} \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x} \, \partial t} .$$

que introduzidas em 14 nos dão a equação equivalente:

16)
$$\frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x}^2} - \frac{1}{c^2 F^2} \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} - \frac{1}{c^2} \left[\left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)^2 \frac{\partial^2 x}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial x}{\partial \bar{x}} \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial^2 x}{\partial \bar{x} \, \partial t} + \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}} \right)^2 \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \right] = 0$$

Fazendo a passagem ao limite $c \to \infty$ e recordando as fórmulas:

17)
$$F^2 \rho_o^o c^2 = - \left(\frac{dp}{ds} \right)_{s=1} = E ,$$

(ver [7]) obtemos a equação clássica 2.

No caso de uma barra não homogénea $F = F(\bar{x})$ e $\rho_o^o = \rho_o^o(\bar{x})$, as duas vias, a da conservação da quantidade de movimento e a da conservação da energia, conduzem-nos à equação:

18)
$$A \frac{dF}{d\bar{x}} + B \frac{d \rho_o^o}{d\bar{x}} + C = 0$$

em que C é o primeiro membro da equação 14 e A e B são as expressões:

18)
$$A = \frac{\rho_o^o}{F^2 - 1} \left[F \left(\frac{1}{s^2} - 1 \right) + \frac{2 \left(F^2 - \frac{F^2 - 1}{s^2} \right)}{F (F^2 - 1)} \left(\sqrt{F^2 - \frac{F^2 - 1}{s^2}} - 1 \right) \right]$$

e

18'')
$$B = \frac{F^2 - \frac{F^2 - 1}{s^2}}{F^2 - 1} \left[1 - \sqrt{F^2 - \frac{F^2 - 1}{s^2}} \right]$$

Fazendo $F(\bar{x}) = 1$, reencontramos, como caso particular, a equação da vibração de uma barra rígida não homogénea apresentada em [6].

Bibliografia:

1 — Herglotz — Ann. d. Phys. (4) 36,453 (1911).
2 — Aldo Bressan — Relativistic Theories of Materials, Springer (1978)
3 — W.C. Dixon — Special Relativity, Cambridge University Press (1978)
4 — Mc. Crea — Sci. Proc. R. Dublin Soc 26 (1952)
5 — Hogarth e Mc. Crea — Proc. Cambr. Phil. Soc. 48, 616 (1952)
6 — A. Brotas — Técnica n.° 449 (1978)
7 — A. Brotas e J.C. Fernandes — Técnica n.° 461 (1980)
8 — A. Lichnerowicz — T. Relativistes de la Gravitation et de l' Electromagnetisme, Masson (1955)

(1) Designamos neste texto por meios contínuos "materiais" os meios em que é possível definir referenciais próprios locais. Fica excluido o campo electromagnético no vácuo.

(2) No livro de Bressan encontramos indicação do uso da elasticidade relativista no estudo dos instrumentos de detecção de eventuais ondas de gravitação, assunto a que nos referimos em [7].

(3) Lichnerovicz no texto [8] obtem a equação de estado $\rho_o = \rho_o^o + p/c^2$ para os liquidos "rígidos" (em que as ondas se propagam com a velocidade limite c), equação que decorre imediatamente das fórmulas de Mc Crea também aplicáveis aos líquidos. O trabalhar com líquidos e não com sólidos impediu-o de chegar às fórmulas de base.

(4) É feita referência a autores que, na falta de outros critérios, admitiram em Relatividade uma lei de Hooke linear, o que é desmentido pelas fórmulas não lineares que apresentamos.

MODEL VALIDATION IN THE ESTIMATION OF NON-STATIONARY SPATIAL PHENOMENA

HENRIQUE GARCIA PEREIRA, * Prof. IST

ABSTRACT

Experimental results of the application of a covariance (or variogram) model validation method for non-stationary phenomena are presented for the case of estimation of S grades in a pyrite deposit.

RESUMO

Apresentam-se os resultados experimentais da aplicação, à estimação do teor em S numa jazida de pirites, de um método de validação de um modelo de covariância (ou variograma) para fenómenos não-estacionários.

INTRODUCTION

Many spatial phenomena ocurring in Nature may be described by means of Random Functions. Characteristic variables of these phenomena (measured in some experimental points) are viewed as the realization of a Random Function whose covariance must be inferred to allow the BLUE (best linear unbiased estimation) of the variable in unknown points or surfaces. The inference of that covariance from the experimental data is not possible from one single realization of the phenomenon, when a stationarity hypothesis does not hold.

For a non-stationary phenomenon, the traditional approach to deal with estimation problems is to split the variable Z(x) (where x are the coordinates of a point in one or two dimensions) in two terms:

$$Z(x) = m(x) + Y(x)$$

Where $m(x) = E[Z(x)]$ is the **drift,** an ordinary function that accounts for the regional component of the variable and Y(x) is the **flutuation,** a stationary random functiom with zero mean and stationary covariance that models the variability of the local component of the variable.

If the covariance $C(\bar{h}) = E[Y(x+\bar{h})\ Y(x)]$ was known, the problem of estimation of the variable in an arbitrary point x_o could be solved on the grounds of the Universal Kriging theory (MATHERON, 1970), using the system:

$$\begin{cases} \lambda^{\beta} C(x_{\alpha} - x_{\beta}) = C(x_{\alpha} - x_o) + \mu_e f^e(x_o) & \alpha = 1, 2, \ldots n \\ \lambda^{\alpha} f^e(x_{\alpha}) = f^e(x_o) & e = 0, 1, \ldots k \end{cases} \quad [1]$$

Where λ^{α} and λ^{β} are the weights to apply to the values of the the variable in the **n** experimental points α in order to built up the estimator $\hat{Z}(x_o) = \lambda^{\alpha} Z(x_{\alpha})$; μ_e are Lagrange parameters and f^e are monomials, depending on the degree k of the drift ($m(x) = a_e f^e(x)$). The Einstein summation convention is used in the sequel.

The kriging variance (minimum variance of $\hat{Z}(x_o) - Z(x_o)$) is calculated by:

$$\sigma^2_k = C(O) + \mu_e f^e(x_o) - \lambda^{\alpha} C(x_{\alpha} - x_o) \quad [2]$$

MODEL VALIDATION

In order to apply system [1], a covariance model must be found. In Geostatistics (MATHERON, 1970), instead of covariance, it is worth to use σ variogram function, as many phenomena display an infinite dispersion. The variogram $\gamma(h)$ is calculated by:

$$\gamma(\bar{h}) = VAR[Y(x+h) - Y(x)] = E[Y(x+h) - Y(x)]^2$$

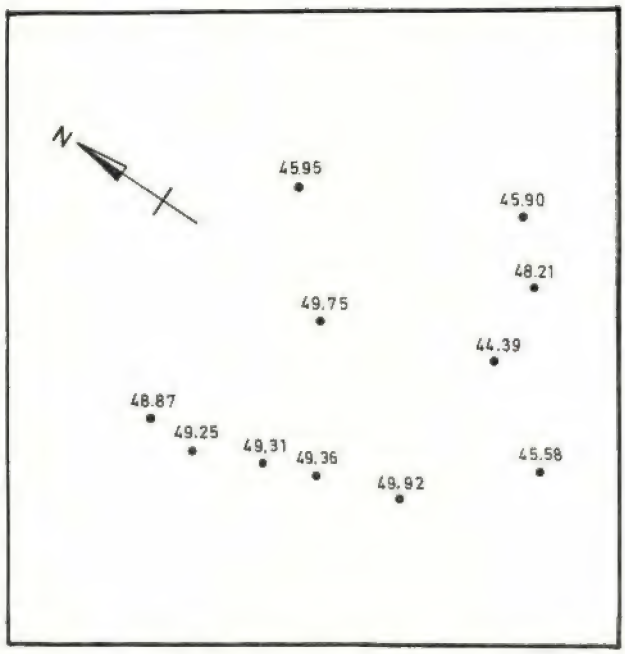
and system [1] holds if $C(\bar{h})$ is substituted by $-\gamma(\bar{h})$.

But the variogram function to which one has experimental acess is $\gamma_B(h) = VAR[Z(x+h) - Z(x)]$ (variogram of the original variable Z(x)) and, except in some particular cases (PEREIRA, 1983), the variogram of Y(x) can not by calculated from data, because considerable biases are introduced.

So, an a priori model for the variogram function must be set, and parameters of the model must be calculated. In this note, a method of model validation

Original recebido para publicação em 13/1/81

FIG. 1 — Experimental configuration of S grades (%)



is applied to experimental data of S grades in a pyrite deposit (CVRM, 1978).

The method consists in the computation of estimators $\dot{Z}(x_\alpha)$ (using $\dot{Z}(x_\alpha) = \lambda^\beta Z(x_\beta)$, $\forall \beta \neq \alpha$) in all experimental points where a value of $Z(x_\alpha)$ exists. Those estimators are obtained from system [1], using the a priori model for $\gamma(\bar{h})$. The parameters of the model are choosen in a practical range whose limits are suggested by a preliminary analysis of experimental data (variograms of Z(x) and of $Z(x) - \dot{m}(x)$ beeing the basis of this analysis) and by all available qualitative information about the spatial development of the phenomenon.

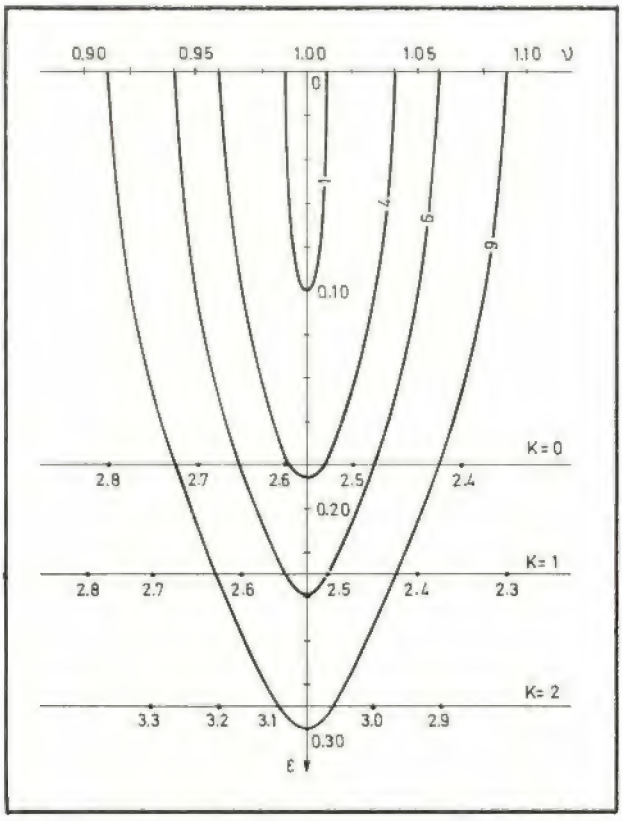
An utility surface is then built in function of two statistics:

- The Average error

$$\epsilon = \frac{1}{n} \sum_\alpha [\dot{Z}(x_\alpha) - Z(x_\alpha)]$$

- The Average Relative Quadratic error

$$\nu = \frac{1}{n} \sum_\alpha [\dot{Z}(x) - Z(x)]^2 \ / \ \sigma_k^2$$



The shape of indiference curves in the neighbourhood of the optimum (given by $\epsilon = 0, \nu = 1$) depends on the relative "preference" for each kind of error (the first one, ϵ, accounts for the average under or over estimation of the variable and the second one, ν, measures the goodness of fit of kriging variances calculated from the model).

The model choosen for further estimation procedures is the one for which values of statistics ϵ and ν are closest to the optimum, in the utility surface space.

EXPERIMENTAL RESULTS

The above described method was applied to an experimental configuration of 11 samples of pyrite ore assayed for S grades in a level of a pyrite deposit (Fig. 1).

The variogram model tested was $\gamma(\bar{h}) = \omega \bar{h}$, for ω in the range [2,3] and for k = 0, 1, 2 (degree of the drift).

In the utility surface shown in Fig. 2 (each indifference curve beeing labeled by a code 1,4,6,9 denoting a growing deviation from the optimum $\epsilon = 0, \nu = 1$), the experimental points for each pair of the model's parameters ω, k were plotted in function of ϵ and ν. It is worth noting that ϵ is constant for each k value (propriety of linear variogram estimation) and values of ω are figures appearing in each straight line ϵ = constant.

FIG. 2 — Plot of experimental points (ω, k) in the utility surface space

An analysis of Fig. 2 allows the conclusion that values $\omega = 2.6$, $k = O$ lead to a minimum deviation from the optimum (utility 4).

Accordingly, the variogram model to be used for further estimation (in the area depicted in Fig. 1) is $\gamma(\vec{h}) = 2.6\ \vec{h}$ with constant drift ($k = 0$).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by a Grant from JNICT (SNARAD PROJECT — System for Natural Resources Appraisal and Development). Co-operation of colleague Luís Tavares Ribeiro in software preparation is appreciated. The author is indebted to Professor Quintino Rogado for his encouragement.

REFERENCES

CVRM (1978) — Reavaliação Geoestatística e amostragem dos jazigos de MOINHO e FEITAIS, unpublished internal report, 144 p.

MATHERON, G. (1970) — La théorie des variables regionalisées et ses applications. Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau, Fascicule 5, 211 p.

PEREIRA, H.G. (1983) — Estimação de funções aleatórias não estacionárias, in Encontros sobre Métodos Quantitativos Aplicados às Variáveis Regionalizadas, INIC, p. 115-131.

A VARIABLE METRIC PROJECTION METHOD FOR MINIMIZING GENERAL FUNCTIONS SUBJECT TO UPPER AND LOWER BOUNDS ON THE VARIABLES

MÁRIO J. A. LANÇA

Centro de Electrónica Aplicada (INIC) e Dept. Eng. Elect. (Instituto Superior Técnico)

RESUMO:

Descreve-se um novo algoritmo de métrica variável para a minimização de funções de n variáveis sujeitas a limites. O algoritmo, que se destina a ser utilizado em programas para optimização de circuitos electrónicos não-lineares, emprega a técnica do **conjunto de restrições activas** *e tira partido da forma particular das restrições sobre as variáveis para simplificar os operadores matriciais envolvidos. Testes de comparação com outros métodos conhecidos forneceram indicações prometedoras.*

ABSTRACT:

A new variable metric algorithm for minimization of general functions subject to upper and lower bounds on the variables is presented. The motivation came from the optimization of nonlinear electronic circuits to time-domain specifications. The constrained minimization problem is treated through an **active set strategy** *and full advantage of the particular form of the constraints is taken to simplify the manipulation of the various matrix operators. Comparative testing with published minimization procedures has been carried out with encouraging results.*

INTRODUCTION:

In this note we consider the following nonlinear programming problem:

$$\text{Minimize } f(\underline{x}) \qquad (1)$$

$$\text{Subject to } l_j \leqslant x_j \leqslant u_j \text{ for } j = 1,2,\ldots,n \qquad (2)$$

where $f(\underline{x})$ is a real-valued differentiable function of n continuous variables $\underline{x}$.

The motivation comes from the design optimization of nonlinear electrical networks to time-domain specifications. In fact, most design procedures are based on the minimization of a scalar performance index which reflects a set of design specifications on the time-domain response. This index, the objective or error function, is typically an integral of the form

$$f(\underline{x}) = \int_0^T [V_0(t) - V^*(t)]^2 \, dt \, , \qquad (3)$$

where $V^*(t)$ represents some desired output voltage.

Original recebido para publicação em 15/1/81

The actual output response $V_o(t)$ is evaluated by solving a system of nonlinear ordinary differential and algebraic equations which describe the circuit behaviour for the actual set of parameters $\underline{x}$.

It should be noted that box constraints on the designable parameters are invariably present in practical problems and it is therefore desirable to handle these in an efficient way. The variable metric algorithm described in this note was specifically designed for this class of problems.

OUTLINE OF THE MINIMIZATION PROCEDURE: The specific aim of the algorithm is to locate a Kuhn-Tucker point, defined as a point at which $f(\underline{x})$ is non-decreasing along any feasible direction. The search for this local constrained minimum is carried out through an *active set strategy* [1]: a certain number k of constraints is assumed to be active at each iteration and the algorithm proceeds as if the problem were one of unconstrained minimization in the subspace that corresponds to the intersection of the hyperplanes indexed by the active set. An exchange-type algorithm allows the active set to be varied from one iteration to the next.

An iteration of the method begins with a test to assess the adequacy of removing a constraint from the basis. Here, we follow an approach due to Rosen [2] which is generally recognized as avoiding the zigzagging phenomenon: a constraint should be removed from the active set only if the gain thus likely to be achieved, with regard to a decrease in the function value, is estimated to be at least of the same magnitude as the reduction otherwise predicted. Furthermore, only those constraints with positive first - and second - order estimates of the Lagrange multipliers are considered as candidates to be dropped from the basis in order to ensure that both the steepest-descent and the Newton directions point into the feasible region.

On each iteration, a local quadratic approximation (in the subset of the n-k currently active variables) is assumed which agrees with $f(\underline{x})$ in value and gradient at the current point $\underline{x}_i$ and whose Hessian is prescribed by a given symmetric matrix G_{1i}:

$$\phi_i(\underline{x}_i) = f(\underline{x}_i) + \underline{g}_{1i}^T \, \underline{\delta} + \frac{1}{2} \underline{\delta}_i^T \, G_{1i} \, \underline{\delta} \quad , \qquad (4)$$

where $\underline{\delta} = \underline{x} - \underline{x}_i$ and $\underline{g}_{1i}$ designates the projection of the gradient on the intersection of the active cons-

traint hyperplanes. For a general function, G_{Ii} is an approximation to the projected inverse Hessian which is updated at each iteration according to the changes in $\underline{x}$ and $\underline{g}$. The approximation (4) is deemed to represent satisfactorily $f(\underline{x})$ over a region (hyperparallelepipedon)

$$|(\underline{x} - \underline{x}_i)_j| \leqslant h_i (u_j - l_j) \quad , \qquad (5)$$

where h_i is an appropriate scalar whose value is revised at each iteration.

Unlike Fletcher's method of hypercubes [3], our algorithm does not attempt to solve the constrained quadratic subproblem completely. Instead of this, a displacement of the form $\underline{\delta}_i = \underline{s}_i + \theta(\underline{v}_i - \underline{s}_i)$ is calculated, where $\underline{s}_i$ represents the distance to the constrained minimum along the steepest-descent direction, $\underline{v}_i = - G_{Ii}^{-1} \underline{g}_{Ii}$ designates the quasi-Newton correction and θ is the largest number in the range [0,1] that yields a feasible $\underline{\delta}$ obeying (5). The directions $\underline{s}_i$ and $\underline{v}_i$ point into the feasible region because the algorithm ensures that the projected Hessian estimate remains positive definite and the rule for dropping constraints from the active set is such that first and second-order estimates of the Lagrange multipliers are positive. This strategy for selecting the displacement $\underline{\delta}_i$ is intended to bias the search towards the steepest-descent direction during the first stages of the method when $\phi_i(\underline{\delta})$ is not a close representation of $f(\underline{x})$.

The following rank-two correction formula due to Powell [4] is used to update the Hessian estimate

$$G^* = G + \alpha \frac{\underline{\mu}\,\underline{\delta}^T + \underline{\delta}\,\underline{\mu}^T}{|\underline{\delta}|^2} - \alpha^2 \frac{\underline{\delta}\,\underline{\delta}^T (\underline{\mu}^T \underline{\delta})}{|\underline{\delta}|^4} \qquad (6)$$

where $\underline{\mu} = \underline{\gamma} - G\underline{\delta}$ and $\underline{\gamma} = \underline{g}(\underline{x}_i + \underline{\delta}_i) - \underline{g}(\underline{x}_i)$. No more than one negative eigenvalue can be introduced by this update for $\alpha \in [0,1]$. It is therefore sufficient to choose a damping factor α in this interval yielding $\det G^* > 0$ to ensure that the Hessian estimate remains positive definite [5].

The algorithm also keeps and updates at each iteration estimates of the inverse Hessian, D, and of the projected inverse Hessian in the (n-k) — dimensional subspace of the variables that are not indexed by the current constraint basis, $H_I = G_I^{-1}$. This operator is modified by means of appropriate recurrence relations each time the active set is altered. These relations are such that the information gained in previous iterations about the inverse curvature of $f(\underline{x})$ along the direction orthogonal to an hyperplane dropped from the basis is contained in the new operator H_I.

The updating of the inverse Hessian estimate D is performed by means of the following correction formula:

$$D^* = D \left[\frac{\underline{\eta}\,\underline{\eta}^T (\underline{\delta}^T D \underline{\delta}) - (\underline{\eta}\,\underline{\delta}^T D + D\underline{\delta}\,\underline{\eta}^T)(\underline{\delta}^T D \underline{\gamma}^*) + (D\underline{\delta}\,\underline{\delta}^T D)(\underline{\eta}^T \underline{\gamma}^*)}{\sigma} \right] \qquad (7)$$

where $\sigma = (\underline{\mu}^T \underline{\gamma})(\underline{\delta}^T D \underline{\delta}) - (\underline{\delta}^T D \underline{\gamma})^2$, with $D = G^{-1}$ and $\underline{\eta} = D\underline{\mu} = D\underline{\gamma} - \underline{\delta}$. The damping effect of α is simulated in (7) by means of the modified vector

$$\underline{\gamma}^* = \underline{\gamma} - (1 - \alpha)\underline{\mu} + \frac{\alpha(1-\alpha)(\underline{\delta}^T \underline{\mu})}{|\underline{\delta}|^2} \underline{\delta} \qquad (8)$$

The projected inverse Hessian estimate H_I is updated by the (n-k) — dimensional equivalent of (7).

ALGORITHM PERFORMANCE: The testing of the algorithm has been done against three well known unconstrained minimization procedures: the Davidon--Fletcher-Powell algorithm [6], the Powell's trajectories method [4] and the Fletcher-Gill-Murray method [7]. The transformation of variables $y_j = l_j + (u_j - l_j)\sin^2 x_j$ was used to accommodate the box constraints when employing these procedures to solve constrained problems. The results of the test on three test functions (a quadratic function, Rosenbrock's parabolic valley [8] and Wood's function of four variables [9]) provided the indication that the new algorithm performs consistently better than the other three in those problems which present a minimal point lying on the boundaries, and not worse, on the average, for the other cases.

Practical circuit design problems have also been satisfactorily solved by the algorithm [5].

CONCLUSIONS: To sum up then, a variable metric algorithm for minimizing a function of several variables was described. The algorithm was tailored to suit the needs of automated design of electronic circuits. Numerical evidence was referred showing the efficiency of the algorithm in the number of function evaluations required to solve well known test problems.

REFERENCES:

[1] R. Fletcher, "Minimizing General Functions Subject to Linear Constraints", in "Numerical Methods for Nonlinear Optimization", Ed. F.A. Lootsma, Ac. Press., London 1972, pp. 279-296.

[2] J.B. Rosen, "The Gradient Projection Method for Nonlinear Programming. Part I: Linear Constraints", SIAM J. Appl. Math., Vol. 8, pp. 181-217, 1960.

[3] R. Fletcher, "An Algorithm for Solving Linearly Constrained Optimization Problems", Math. Programming, Vol 2, April 1972, pp. 133-165.

[4] M.J.D. Powell, "A FORTRAN Subroutine for Unconstrained Minimization Requiring First Derivates of the Objective Functions", Rep. No. R. 6469. A.E.R.E., Harwell, 1970.

[5] M.J.A. Lança and K.G. Nichols, "Interactive Design Optimization of Non-Linear Circuits", Proceedings of the IEEE Int. Symp. on Circ. and Systems, Chicago, April 1981.

[6] R. Fletcher and M.J.D. Powell, "A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization", Comp. Journal, Vol. 6, 1963, pp. 163-168.

[7] P.E. Gill and W. Murray, "Quasi-Newton Methods for Unconstrained Optimization", J. Inst. Maths. Applics., Vol. 9, 1972, pp. 91-108.

[8] H.H. Rosenbrock, "An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function", Comp. Journal, Vol. 3, 1960, pp. 175-184.

[9] A.R. Colville, "A Comparative Study on Nonlinear Programming Codes", IBM Tech. Rep. No. 320-2949, 1968.

THE ESTIMATION OF TRANSFER FUNCTIONS IN NATURAL RESOURCES EVALUATION

FERNANDO DE OLIVEIRA MUGE, Prof. Auxiliar do IST

ABSTRACT:

Experimental results concerning the estimation of direct and indirect transfer functions are presented for the case of an iron reboly.

RESUMO:

São apresentados resultados experimentais da estimação de funções de recuperação directas e indirectas para o caso de um jazigo de ferro.

INTRODUCTION:

One of the problems that arises in the exploitation of a natural resource is its quantification in terms of some selection or cut-off parameters. In what concerns, for instance, the exploitation stage of a mineral resource, it is very important to forecast the grade--tonnage curves which are a basic tool in the study of the feasibility of a mining venture. These curves are generally called Transfer Functions (MARECHAL, 1974; MATHERON, 1974).

In the estimation of these Transfer Functions (T.F.) two features must be taken into account:

- The support of the selection is a spatial dominion v(block).
- Every selection criterion will be applied to estimatiors Z_v^* of the average value of the regionalised variable (R.V.) Z(x) in the dominion v, given the available information ($Z(x_\alpha)$, $\alpha = 1,...n$) in the n experimental points.

The Direct Transfer Functions (D.T.F.) take into account the support effect and the Indirect Transfer Functions (I.T.F.) the so-called information effect (MUGE, 1979).

THE DISCRETE GAUSSIAN MODEL

The essential assumptions of this model are:

I) As a starting point the global field in which it is spread the natural resource is conceived as the union of a finite number of small blocks v. A random value Z(x) is associated with each v so that it gives a discrete version of the moving average of the punctual stationary Random Function (R.F.) Z(x).

II) The R.F. Z(x) is considered as a Gaussian Transform ϕ (Y(x)) of a Gaussian R.F. Y(x) and Z_v as the Gaussian Transform $\phi_v(Y_v)$, where Y_v is also a Gaussian R.F.

III) It is assumed a permanece of law hypothesis which is used to link the parameters of the two Gaussian Transform: ϕ and ϕ_v.

IV) The two dimensional law of the pair (Y(x), Y_v) is bivariate normal with a correlation coefficient $r > o$, independent of x.

In the frame of this model the expression of ϕ_v (Y_v) becomes:

$$\phi_v(Y_v) = n \sum_{\geqslant o} \frac{Cn}{n!} r^n H_n(Y_v) \qquad (1)$$

with $Cn = \int \phi(x) Hn(x) g(x) dx$ being the Fourier coefficients of the expansion of ϕ in Hermite Polynomials.

The estimation of a D.T.F. like the tonnage-cut-off grade curve ($T(Z_v)$) becomes:

$$T(Z_v) = 1 - G(Y_v) \qquad (2)$$

Where: $Z_v = \phi_v$ (Y_v) and $G(Y_v)$ is the cumulative gaussian distribution function.

If the estimator Z_v^* of Z_v is of the form:

$$Z_v^* = \sum_\alpha \lambda_\alpha Z(x_\alpha) \quad \text{with: } \sum_\alpha \lambda_\alpha = 1 \qquad (3)$$

where λ_α are the weights given to the values of the R.V. in the n experimental points, it is possible to apply the same model for the estimation of I.T.F..

EXPERIMENTAL RESULTS

The above described model was used to estimate some T.F. of an iron orebody.

Firstly the model was checked by comparing the

Original recebido para publicação em 15/1/81

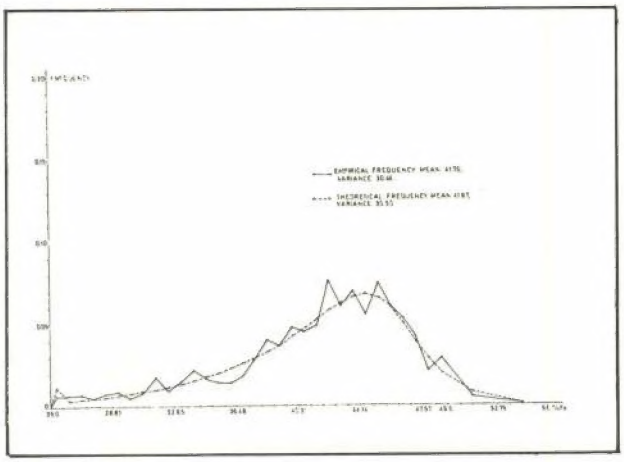


FIGURA 1 — Experimental and Theoretical Histograms of Sample Grades

experimental histogram of the 791 core samples that covers all the deposit with the theoretical one deduced from the adjusted gaussian transform (Fig. 1).

As it is observed, not only the mean and variance are very close to the experimental ones, but also the theoretical histogram fits quite well.

Another check consists in the estimation of some T.F. based upon sample values (nearly point support). In Fig. 2 are presented the point support theoretical and experimental tonnage-cut-off grade curves. The theoretical curve matches perfectly the experimental one.

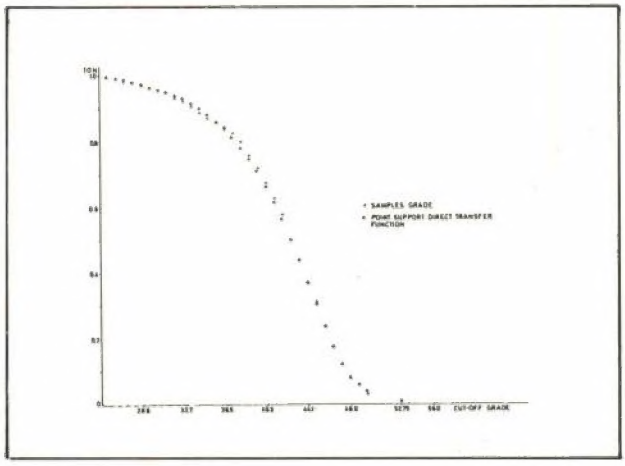


FIGURA 2 — Point Support Theoretical and Experimental Tonnage — Cut — Off Grade Curves

Once adjusted and checked, the model was used to estimate the histogram and the tonnage-cut-off grade curve (I.T.F.) of a future selection procedure based upon 50x25x10m block estimates.

The estimator envisaged for these blocks was a BLUE (best linear unbiased estimator) or kriging estimator (MATHERON, 1970).

The resulting histogram is very different from the experimental one based sample values: the variance is almost 7 times less and it is much more smooth (Fig. 3).

The effect of using the point support tonnage-cut-

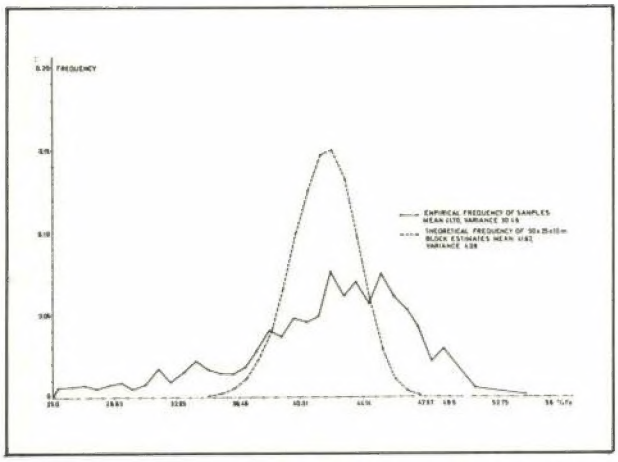


FIGURA 3 — Experimental Histogram of Sample Grades and Theoretical Histogram of 50x25x10m Block Estimates

-off grade curve (sample values) instead of the corresponding I.T.F. will be the over estimation of the tonnage in the zones of low and high cut-off grade (Fig. 4).

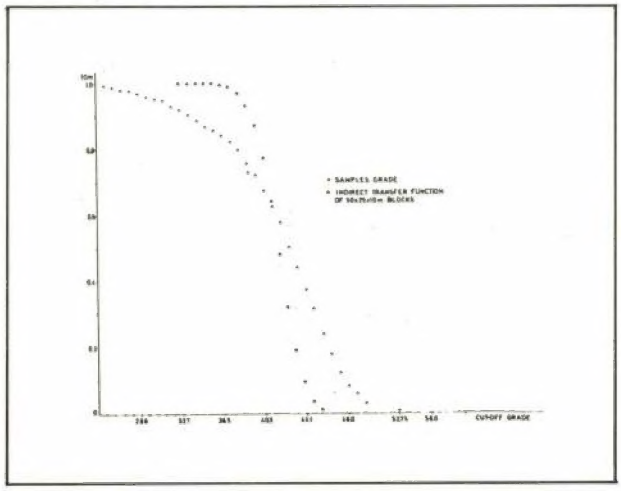


FIGURA 4 — Point Support Experimental Tonnage — Cut — Off Grade Curve and I.T.F. of 50x25x10m Block Estimates

ACKNOWLEDGEMENTS

This work partly supported by a Grant from JNICT (SNARAD PROJECT — System for Natural Resources Appraisal and Development). The author is indebted to Professor Quintino Rogado for his encouragement.

REFERENCES

MATHERON, G. (1970) — La Théorie des variables regionalisées et ses applications. Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau, Fascicule 5, 211 p.

MATHERON, G. (1974) — Les Fonctions de Transfert des Petits Panneaux N — 295, Centre de Geostatistique de Fontainebleau, 1974.

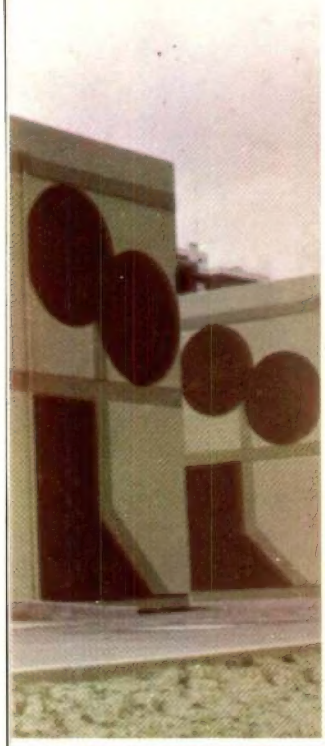
MARECHAL, A. (1974) — Géneralités sur les fonçtions de transfert. N — 384, Centre de Geostatistique de Fontainebleau, 1974.

MUGE, F. (1979) — Introdução à Parametrização de Variáveis Regionalizadas. Encontros sobre Métodos Quantitativos Aplicados às Variáveis Regionalizadas, INIC, 19 p., Lisboa 1979.

anuncie na técnica

Com uma tiragem de 5 000 exemplares e uma difusão
à escala nacional e internacional a "TÉCNICA" abarca nos seus leitores
quadros científicos e técnicos das mais variadas empresas, bem como
grande número de professores e estudantes universitários.
Face a isto, poderemos concluir que se a "TÉCNICA"
merece o apoio de todos os que de algum modo se encontram
ligados à Engenharia — Escolas, Institutos de Investigação e Empresas
— ela é, para além de um veículo da investigação teórica e experimental,
um veículo por excelência de produtos e serviços, em suma,
das actividas da vossa empresa.
Através da inserção de publicidade da vossa empresa na revista
"TÉCNICA" está apoiando esta publicação e comunicando
com um universo de potenciais interessados nas vossas actividades.

ANUNCIE NA "TÉCNICA", CONTACTE
QUINTUPLO — Promoção Publicitária, Lda.
Rua da Trindade, 5-1.º Dt.º — Tels. 32 37 73-36 64 45 — 1200 LISBOA

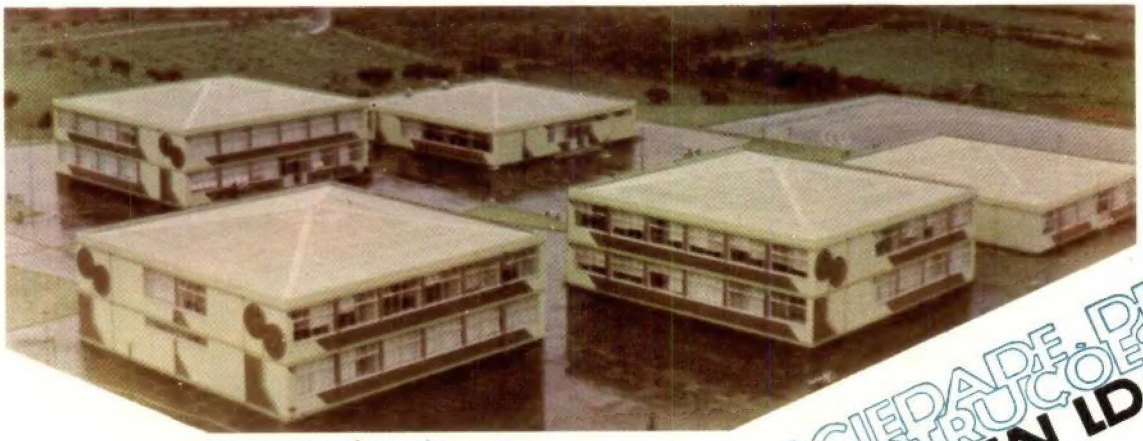


"Depressa e Bem Ainda Há Quem"

COLABORANDO NO 3º PLANO ESPECIAL DE EXECUÇÃO DE ESCOLAS PREPARATÓRIAS E SECUNDÁRIAS DO M.H.O.P.T.

Escola Secundária de Canéças

7 260 m² de Construção em 171 Dias



Escola Secundária do Cacém

SOCIEDADE DE CONSTRUÇÕES
H. HAGEN LDA

Av. Elias Garcia, 22-1º 1000 Lisboa
Telef. 76 70 28/9/0 Telex 14 239 Lishag P

hagen

ISSN 0040-1714